



TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT
FACHBEREICH MATERIAL- UND GEOWISSENSCHAFTEN
FACHGEBIET OBERFLÄCHENFORSCHUNG

Ladungsträgerdynamik an der organisch/anorganischen Hybridgrenzfläche in Farbstoffsolarzellen

Eine auf Ultrakurzzeit-Spektroskopie basierende
Studie neuer Absorber-Konzepte

Zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation von

Dipl.-Chem. Robert Schütz

aus Berlin

Darmstadt 2014

D 17

Ladungsträgerdynamik an der organisch/anorganischen Grenzfläche in Farbstoffsolarzellen – Eine auf Ultrakurzzeit-Spektroskopie basierende Studie neuer Absorber-Konzepte

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Chem. Robert Schütz aus Berlin im Fachbereich Material- und Geowissenschaften im Fachgebiet Oberflächenforschung an der Technischen Universität Darmstadt zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

Dekan: Prof. Dr. Dr. h. c. R. Riedel
Referent: Prof. Dr. W. Jaegermann
Korreferent: Prof. Dr. T. Hannappel
(Technische Universität Ilmenau)

Eingereicht am: 08.10.2013

Tag der Disputation: 10.03.2014

September 2014

Darmstadt – D 17

Diese Arbeit entstand am *Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH*, größtenteils im Institut „*Materialien für die Photovoltaik*“ (E-I5) unter der wissenschaftlichen Leitung von *Prof. Dr. T. Hannappel* am Standort Berlin, Wannsee im Zeitraum 2009 – 2013. Ergänzende Messungen sind am Synchrotron-Ring *BESSY II* am Standort Berlin, Adlershof entstanden.

Der wissenschaftliche Inhalt dieser Arbeit ging im Wesentlichen aus dem *BMBF* Verbundprojekt „*OPV-Hybride*“ (*BMBF 03SF0339G*) unter Leitung und Koordination von *Prof. Dr. W. Jaegermann*, *TU Darmstadt*, in enger Zusammenarbeit mit der *Freien Universität Berlin* und aus der *HZB/SONY-Industrie-Kollaboration* „*Characterization of Electron Transfer Dynamics in Yellow Dye Sensitized Solar Cells*“ hervor.

Diese Arbeit enthält Daten der *SONY Deutschland GmbH (MSL, Stuttgart)*. Auszugsweise Veröffentlichungen oder Vervielfältigungen dieser Daten losgelöst von dieser Arbeit sind ohne ausdrückliche Genehmigung der *SONY Deutschland GmbH* nicht gestattet.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne Benutzung anderer als den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt und die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Berlin, den 08.10.2013

Robert Schütz

It's a Long Way to the Top (If You Wanna Rock 'n' Roll)

Ronald Belford "Bon" Scott (AC/DC)

(09.07.1946 – 19.02.1980)

Kurzbeschreibung

Diese Arbeit befasst sich mit der spektroskopischen Charakterisierung von organisch/anorganischen Hybridgrenzflächen mit photovoltaischer Relevanz. Hierin werden neue Lichtabsorber-Konzepte für Farbstoffsolarzellen untersucht, welche besondere strukturelle und spektrale Eigenschaften für eine gesteigerte Ladungssammlung aufweisen. Dabei sind vergleichbare, heterogene Hybridgrenzflächen und die dort ablaufenden elektronischen Prozesse von großem Interesse für die molekulare Elektronik im Allgemeinen. Die Charakterisierung der Absorber/Halbleiter-Grenzflächen selbst und der lichtinduzierten Ladungsträger-Erzeugung, -Trennung und der frühen -Rekombination stehen im Mittelpunkt dieser Studie. Diese Elektronentransferprozesse werden hauptsächlich mittels zweier komplementärer Ultrakurzzeit-Methoden auf der sub-Pikosekunden-Zeitskala verfolgt: Der Transienten Absorption und der zeitaufgelösten Terahertz-Spektroskopie. Die initiale Elektroneninjektion vom diskreten Energieniveau des molekularen Farbstoff-Donors in das Leitungsbandkontinuum des Halbleiter-Akzeptors lässt sich hierin als lichtinduzierter, heterogener Elektronentransfer nach der *Marcus-Theorie* beschreiben. Für ein vollständigeres Bild wird die Dynamik mit Erkenntnissen aus verschiedenen stationären Charakterisierungen, u.a. Photoelektronenspektroskopie und theoretischen Berechnungen verknüpft und mit Zellparametern von kompletten Farbstoffsolarzellen in Übereinklang gebracht. Mit den sogenannten Semi-Squarainen wird eine vollkommen neue Klasse von rein organischen Farbstoffen mit starkem Donor- π -Akzeptor-Charakter und herausragenden Eigenschaften vorgestellt. Eine Serie von verschiedenen Semi-Squarainen wird in Anlehnung an die „Grätzel-Zelle“ an kolloidale Titandioxidfilme als Halbleiterbasis adsorbiert. Die chemische Umgebung dieses Interfaces wird durch vielfältige, praxisnahe Einflüsse variiert und Auswirkungen auf die Ladungsträgerdynamik diskutiert, um ein tieferes Verständnis für die physikalische Grenzflächen-Chemie zu erlangen. Mit einem rein organischen, bichromophoren Farbstoffantennen-Modellsystem wird eine Ko-Sensibilisierungs-Variante mit *Förster-Resonanzenergietransfer*-Fähigkeit und gleichzeitig vermindertem Raumanspruch auf der Halbleiteroberfläche vorgestellt. In diesem Ansatz werden zwei komplementär absorbierende Chromophore über einen zentralen Gerüstbaustein zu einem Molekül vereint und an Zinkoxid-Nanostangen-Felder gebunden, die als vielversprechende Kandidaten für Elektronen-Akzeptoren und Elektrodenmaterial in Hybrid-Solarzellen gehandelt werden.

Abstract

This thesis deals with the spectroscopic characterization of organic/inorganic hybrid interfaces with relevance for photovoltaic applications. Herein, new light-absorber concepts for dye solar cells with enhanced structural and spectral properties for increased charge collection are investigated. For molecular electronics in general, similar heterogeneous hybrid interfaces and the electronic processes occurring there are of great interest. This study focusses on the characterization of the absorber/semiconductor interfaces themselves and the light-induced charge carrier generation, separation and early recombination. These electron transfer processes are followed mainly by two complementary ultrafast time resolved techniques on the sub-picosecond time scale: Transient absorption spectroscopy and optical-pump terahertz-probe spectroscopy. The initial electron injection from the discrete energy level of the molecular donor dye into the conduction band of the semiconductor continuum acceptor states can be described herein as light-induced heterogeneous electron transfer according to *Marcus theory*. For a more complete picture the dynamics are associated with findings from various steady state characterizations, e.g. photoelectron spectroscopy and theoretical calculations and brought in line with cell parameters of working dye solar cells. With the so-called semi-squaraines an entirely new class of purely organic dyes is introduced with a strong donor- π -acceptor character and outstanding features. In accordance with the "*Grätzel cell*" a series of modified semi-squaraines is adsorbed onto colloidal titanium dioxide films as semiconductor basis. To gain a deeper insight into the interfacial physical chemistry the chemical environment of this interface is varied by diverse, practical effects and the impacts on carrier dynamics are discussed. A purely organic bichromophoric antenna model dye system with *Förster Resonance Energy Transfer* capability is presented as a smart, alternative co-sensitizing approach with reduced space claim at the semiconductor surface. Herein, two complementary light absorbing chromophores are conjoined via a central building block to one single sensitizer molecule and bound to zinc oxide nanorod arrays which are promising candidates for electron acceptors and electrode material in hybrid solar cells.

Inhaltsverzeichnis

Kurzbeschreibung	IV
Abstract	V
Inhaltsverzeichnis	VI
1 Einleitung / Vorwort	1
2 Die Farbstoffsolarzelle	4
2.1 Historischer Exkurs	4
2.2 Effizienzparameter	5
2.3 Schlüsselkomponenten	6
2.3.1 Photoelektrode	7
2.3.2 Farbstoff	8
2.3.3 Elektrolyt	11
2.4 Funktionsprinzip	12
2.4.1 Aufbau, Ladungsträger-Erzeugung und -Transport	12
2.4.2 Energetik und Dynamik	18
3 Elektronentransfer	26
3.1 Homogener Elektronentransfer	26
3.2 Heterogener Elektronentransfer	29
4 Förster-Resonanzenergietransfer (FRET)	32
5 Analysemethoden	37
5.1 UV/Vis- & Fluoreszenz-Spektroskopie	37
5.1.1 Zeitaufgelöste Photolumineszenz (TRPL)	42
5.2 fs-zeitaufgelöste Laserspektroskopie	43
5.2.1 Transiente Absorption (TA)	45
5.2.2 THz-Spektroskopie (OTTP)	50
5.3 Lichtinduzierte Absorptions-Spektroskopie (PIA)	53
5.4 Photoelektronenspektroskopie (PES)	55
6 Probenpräparation	58
6.1 Verwendete Halbleitermaterialien	58
6.1.1 Titandioxid (Anatas)	58
6.1.2 Zinkoxid (Zinkit)	62
6.2 Darstellung der nano-strukturierten Photoelektroden	65
6.2.1 Mesoporöse TiO ₂ -Kolloidschichten	66
6.2.2 ZnO-Nanostangen-Felder	69
6.3 Durchführung der Farbstoffadsorption	71
6.3.1 Semi-Squaraine auf TiO ₂ -Kolloiden	72
6.3.2 FRET-Farbstoffsystem auf ZnO-Nanostangen	73
6.4 TiO ₂ -basierte Farbstoffsolarzellen mit Semi-Squarain-Absorbern	75
7 Semi-Squaraine – eine neue Farbstoffklasse mit effizienter Ankergruppe	77
7.1 Theoretische Berechnungen	79
7.2 Charakterisierung der Semi-Squarain-Farbstoffe in Lösung	83
7.2.1 Photophysikalische Eigenschaften	83

7.2.2	Lebensdauer der angeregten Zustände.....	85
7.2.3	Spektrale Lage der angeregten Zustände.....	87
7.2.4	Stabilität / „Alterung“ der Farbstoffe.....	89
7.3	Charakterisierung der Semi-Squarain/TiO ₂ -Grenzfläche.....	94
7.3.1	Farbstoff/Halbleiter-Kopplung.....	94
7.3.2	Abschätzung der Farbstoffbelegung.....	102
7.3.3	Elektronische Bandanpassung.....	105
7.3.4	Spektrale Lage der Kationen	110
7.4	Injektionsdynamik der Semi-Squaraine.....	112
7.4.1	Elektroneninjektion aus Sicht der Farbstoffe.....	113
7.4.2	Global-Fitting Modell	115
7.4.3	Elektroneninjektion aus Sicht des Halbleiters	119
7.4.4	Injektionstriebkraft vs. elektronische Kopplung.....	121
7.5	Schlussfolgerung.....	123
8	Der Einfluss der chemischen Umgebung auf die TiO₂/Semi-Squarain-Grenzfläche.....	125
8.1	Desoxycholsäure (DCA) als Ko-Adsorbat.....	125
8.1.1	Zellbedingungen vs. Vakuum.....	137
8.2	Ko-Sensibilisierung innerhalb einer binären Farbstoffmischung.....	142
8.3	Schlussfolgerung.....	155
9	Direktgekoppeltes FRET-Modellabsorbersystem	157
9.1	FRET-Farbstoffsystem und Referenzfarbstoffe	158
9.2	Stationäre Charakterisierung der FRET-Farbstoffe.....	160
9.3	Dynamik der FRET-Farbstoffe.....	166
9.4	Schlussfolgerung.....	176
10	Zusammenfassung.....	178
11	Anhang.....	181
11.1	BET-Daten / Kalibrierkurven für Desorption.....	181
11.2	Theoretische Berechnungen	182
11.3	Syntheschema der Semi-Squaraine	188
11.4	Fit-Parameter für Elektroneninjektion.....	188
11.5	FTIR-Messungen / DCA-Nachweis	190
11.6	MPN3-Elektrolyt / Zell-Charakterisierung.....	190
11.7	Transmission von SG1 und MIX auf TiO ₂	191
	Abkürzungsverzeichnis	192
	Literaturverzeichnis.....	194
	Veröffentlichungen	220
	Danksagungen.....	222

1 Einleitung / Vorwort

Die direkte Nutzung solarer Strahlungsenergie durch den Einsatz von Photovoltaik (PV) findet weltweite Beachtung und zieht seit jeher die Aufmerksamkeit von Forschern auf sich. Dies mag einerseits mit der Vielfältigkeit an physikalischen Prozessen in Zusammenhang mit PV-Technologien in Verbindung stehen. Auf der anderen Seite geht die Bedeutung von PV weit über ein bloßes naturwissenschaftliches Interesse hinaus. Für die Entwicklung einer weltweit nachhaltigen Gesellschaft ist der Zugang zu wirtschaftlich nutzbaren, regenerativen Energiequellen ein entscheidender Faktor, wobei der weltweite Energiebedarf seit Jahren stetig ansteigt. Solarenergie hat hierbei das größte Potenzial, die künftigen weltweiten Bedürfnisse an erneuerbaren Energiequellen zu bedienen, da sie eine dezentrale und quasi unlimitierte Quelle darstellt. Demgegenüber sind die Reserven konventioneller Energieträger wie Kohle, Gas und Öl limitiert, deren Nutzung untrennbar mit der globalen Erwärmung durch den Treibhauseffekt – hauptsächlich durch freigesetztes Kohlendioxid (CO_2) – in Verbindung steht. PV hingegen ist während des Betriebs frei von Kohlendioxid-Emissionen. Dabei entspricht der Energiegehalt, der die Erdoberfläche innerhalb einer Stunde erreicht etwa dem gesamten jährlichen Energiebedarf der Menschheit. [1] Abgesehen von ihrer ökologischen und wirtschaftlichen Bedeutung bietet die Photovoltaik Naturwissenschaftlern ein weites Betätigungsfeld interessanter Physik für praxisnahe Grundlagenforschung. Die verschiedenen Generationen von Solarzellen mit ihren unterschiedlichen Technologieansätzen beinhalten sehr fortschrittliche Konzepte und decken damit ein breites Themengebiet im Bereich der physikalischen Chemie, Oberflächen- und Grenzflächen-Physik und Materialwissenschaften ab. Die Dynamik von Ladungsträgern, wie ihre Erzeugung, Rekombination, energetische Relaxation und ihr Transport sind die fundamentalen Prozesse innerhalb jeder Solarzelle, welche mit geeigneten zeitaufgelösten Messmethoden verfolgt werden können, um ein tieferes Verständnis für die lichtinduzierten Abläufe und ihr Zusammenspiel zu gewinnen. Dabei erstrecken sich die dynamischen Prozesse – in Abhängigkeit vom Device – über einen Zeitbereich von wenigen Femtosekunden (10^{-15} s) bis in den niedrigen Sekundenbereich hinein.

Unter den Dünnschicht-Solarzellen der nächsten Generation ist die Farbstoffsolarzelle ein sehr vielversprechendes Konzept als kostengünstige Alternative zu den konventionellen, Silizium-basierten Solarzellen. Hierin absorbieren Farbstoffe adsorbiert an eine Halbleiteroberfläche das Sonnenlicht. Der Hauptvorteil gegenüber den klassischen, weitverbreiteten Silizium-Solarzellen liegt im wirtschaftlichen Fertigungsprozess aus kostengünstigen Ausgangsmaterialien ohne höhere Ansprüche an eine spezielle Infrastruktur. Ein herausragendes Merkmal der Farbstoffsolarzelle ist die Möglichkeit, diese semi-transparent gestalten zu können, was besonders für Gebäudeintegration attraktiv ist. Die Transparenz für bestimmte Energien des Sonnenlichtes geht dabei natürlich mit einer verminderten Effizienz einher, lässt aber auf der anderen Seite sehr viel kreativen Spielraum beim Design. Des Weiteren ermöglicht eine teilweise transparente Konstruktion auch die Nutzung des Sonnenlichtes von der Rückseite her, was gerade bei indirekten, diffusen

Lichtverhältnissen einen großen Vorteil gegenüber anderen Solarzelltypen darstellt. Ein Nachteil hingegen ist die konstruktionsbedingte unzureichende Langzeitstabilität, welche mit dafür verantwortlich ist, dass diesem Solarzellprinzip bisher eine erfolgreiche kommerzielle Umsetzung weitestgehend versagt bleibt.

Inspiziert von der sogenannten „Grätzel-Zelle“ [2] wurden zunächst hauptsächlich metall-organische, Ruthenium-basierte Farbstoffe, kolloidale Titandioxid-Elektroden (TiO_2) und flüssige, Iod-basierte Elektrolyte studiert. Dabei bieten andere Materialsysteme mit veränderten geometrischen Nanostrukturen für die Elektroden und rein organische Farbstoffe als Absorber potenzielle Vorteile gegenüber diesem klassischen Design. Bis heute wurden tausende Farbstoffmoleküle synthetisiert und untersucht, ebenso wie hunderte Elektrolytsysteme und Typen mesoporöser Halbleiterfilme verschiedenster Materialien, Zusammensetzungen und Morphologie. Die höchsten Effizienzen für Farbstoffsolarzellen haben dabei gegenwärtig ein Plateau von etwa 11% erreicht, wobei die effizientesten Anordnungen nahezu unverändert sind, verglichen mit der ursprünglichen Konfiguration. [3][4] Der Gegenwärtige Effizienzrekord wird seit 2006 von der japanischen Firma *Sharp* gehalten mit einem eben solchen Setup. [5] Es scheint fast so, als stelle diese 11%-Hürde, worin sie auch immer genau begründet sein mag, eine ähnliche Schwelle dar, wie die gegenwärtige etwa 20%-Hürde für Halbleiter-basierte, multikristalline (Silizium-) Solarzellen mit nur einem p-n-Übergang. Das theoretische Limit ist für solche Systeme durch das sogenannte *Shockley-Queisser-Limit* beschrieben und liegt bei etwa 30%. [6] Dieser theoretische Wert ist maßgeblich an die Größe der Absorber-Bandlücke und die Rekombinationsrate gekoppelt und sollte damit auch auf hybride Solarzellsysteme übertragbar sein. Die Überschreitung dieser Schwelle mittels erweiterter Konzepte stellt neben einer zu steigernden Langzeitstabilität die größte Herausforderung bei der Weiterentwicklung von Farbstoffsolarzellen dar. Dabei ist die physikalische Chemie einiger grundlegender Vorgänge noch weit von einem vollständigen Verständnis entfernt, da die Wechselwirkungen stark miteinander verstrickt sind, das Zusammenspiel der Komponenten sehr komplex ist und die Wirkungsweisen immer noch nicht vollständig verstanden sind.

Von zentraler Bedeutung sind hierbei die Prozesse am Farbstoff/Halbleiter-Interface, welche im Wesentlichen in der initialen Ladungsträger-Erzeugung und -Trennung bestehen. Die Charakterisierung dieser Prozesse und der Hybridgrenzflächen selbst mittels verschiedener zeitaufgelöster spektroskopischer Methoden stehen im Mittelpunkt dieser Arbeit. Dabei werden in einer systematischen Studie innovative Absorber-Konzepte „durchleuchtet“ und die Abhängigkeit der Ladungsträgerdynamik von einer geänderten chemischen Umgebung untersucht. Für ein komplettes Bild wird die Dynamik mit Erkenntnissen aus verschiedenen stationären Charakterisierungen verknüpft und mit Zellparametern in Verbindung gebracht.

Allem voran werden in *Kapitel 2* für ein besseres Verständnis theoretische und praktische Aspekte der Farbstoffsolarzelle dargelegt und *die* organisch/anorganische Hybridgrenzfläche beleuchtet, bevor in *Kapitel 3* auf den heterogenen Elektronentransferprozess (HET) nach der *Marcus-Theorie* eingegangen wird, welcher den initialen Prozess der Ladungsträger-Erzeugung und -Trennung beschreibt und thermodynamische und kinetische Größen miteinander verknüpft. Mit dem Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) wird in *Kapitel 4* auf die Theorie einer eleganten

Möglichkeit zur Energieübertragung an der Grenzfläche eingegangen, welcher die Grundidee für ein innovatives bichromophores Farbstoffantennen-Modellsystem mit erweiterten Absorptionseigenschaften liefert. Dieses direktgekoppelte FRET-Modellabsorbersystem wird in *Kapitel 9* vorgestellt und charakterisiert, wobei der Energietransfer zwischen den Chromophoren mit stationären und zeitaufgelösten Methoden verfolgt wird. Die Halbleiterbasis besteht hier in Zinkoxid-Nanostangen-Feldern (ZnO), die als vielversprechende Kandidaten für Elektronen-Akzeptoren und Elektrodenmaterial in Hybrid-Solarzellen gehandelt werden. Zinkoxid bietet eine intrinsisch höhere Elektronenmobilität als Titandioxid und kann direkt in geordneten, kristallinen Strukturen auf Elektroden substraten gewachsen werden. [7] Zumindest theoretisch bietet dies gegenüber der chaotischen Netzwerkstruktur in Titandioxidfilmen Vorteile. Praktisch zeigen letztere aber höhere Effizienzen. Mit den sogenannten „Semi-Squarainen“ wird in *Kapitel 7* eine vollkommen neue Farbstoffklasse mit herausragenden Eigenschaften vorgestellt und deren strukturellen, optischen und elektronischen Merkmale analysiert. Das Potenzial dieser rein organischen Donor- π -Akzeptor-Farbstoffe wird über den Vergleich mit einem kommerziell erhältlichen, hocheffizienten Referenz-Farbstoff verdeutlicht. Hier wird insofern ein klassischer Ansatz verfolgt, als dass kolloidale Titandioxidfilme in Anlehnung an die „Grätzel-Zelle“ als Elektrodenmaterial zum Einsatz kommen. Der Einfluss einer systematisch geänderten chemischen Umgebung auf die Ladungsträgerdynamik an der TiO₂/Semi-Squarain-Grenzfläche steht im Mittelpunkt von *Kapitel 8*, wobei die unmittelbare Nachbarschaft des Interfaces durch vielfältige, praxisnahe Einflüsse variiert wird und etwaige „Störungen“ diskutiert werden.

Auf die im Rahmen dieser Studie hauptsächlich eingesetzten stationären und zeitaufgelösten spektroskopischen Analysemethoden und deren für die Interpretation notwendigen theoretischen Grundlagen wird in *Kapitel 5* eingegangen. Die Versuchsdurchführung wird explizit im Anschluss an die entsprechenden Methoden dargelegt. Der apparative Aufbau der zeitaufgelösten Laserspektroskopie bzw. die Anpassung bereits vorhandener Aufbauten an die zu untersuchenden Hybridsysteme war ein wesentlicher Teil dieser Studie und ermöglichte erst den Zugang zur Ladungsträgerdynamik im sub-Pikosekundenbereich. Dies wurde mittels zweier komplementärer Ultrakurzzeit-Methoden mit Pump-Probe-Technik gewährleistet: Der Transienten Absorption (TA) und der THz-Spektroskopie (OPTH). Die reproduzierbare Herstellung definierter Grenzflächen stellte eine Grundvoraussetzung für die Analysen dar, wobei die gefärbten Elektroden die Anforderungen der sehr unterschiedlichen Analysemethoden erfüllen mussten. Dabei musste eine Übertragbarkeit der Ergebnisse aber zu jeder Zeit gewahrt bleiben, ohne sich allzu weit von realen Bedingungen in Farbstoffsolarzellen zu entfernen. Zu diesem Zweck wurden geeignete Präparationsroutinen etabliert, welche in *Kapitel 6* detailliert dargelegt werden.

2 Die Farbstoffsolarzelle

Im Folgenden werden die Grundlagen der Farbstoffsolarzelle dargelegt, wobei einleitend mit einem geschichtlichen Abriss die Entwicklung der Farbstoffsolarzelle zum Photovoltaik-Device ab den späten 60er Jahren bis zum „Big Bang“ durch *O'Regan* und *Grätzel* im Jahre 1991 vorgestellt wird. Es wird kurz auf Effizienzparameter und wichtige Kenngrößen für die Strom-Spannungs-Charakteristik von Solarzellen mit Relevanz für die hier vorliegende Arbeit eingegangen. Die vergleichsweise einfache Konstruktion, der Aufbau und das Funktionsprinzip werden anhand der wichtigsten Schlüsselkomponenten und deren Zusammenspiel erklärt, wobei der Schwerpunkt hier auf die Energetik und Ladungsträgerdynamik an der Farbstoff/Halbleiter-Grenzfläche gelegt wird.

2.1 Historischer Exkurs

Der Grundstein für die Entwicklung der Farbstoffsolarzelle (*engl.: dye solar cell, DSC*) wurde durch die Forschungsarbeiten von *Gerischer*, *Tributsch*, *Calvin* und *Spitler* zur Farbstoff-Sensibilisierung einkristalliner Halbleiterelektroden gelegt. Inspiriert von der Photosynthese wurden in diesen Pionierarbeiten auf diesem Forschungsgebiet Zinkoxid (ZnO) und Titandioxid (TiO₂)-Einkristalle mit natürlich vorkommenden Farbstoffen sensibilisiert und so u.a. die Ladungsinjektion zwischen angeregtem Zustand eines Farbstoffes und der Halbleiterelektrode nachgewiesen. [8][9][10][11][12] Photosensibilisierung im Allgemeinen kann dabei Energieübertragung oder Ladungsübertragung auf einen geeigneten Zustand des sensibilisierten Mediums initiieren. Im Falle der Farbstoffsolarzelle findet ein Elektronentransfer vom angeregten Zustand des Farbstoffes in das Leitungsband des Halbleiters statt, was mit der Oxidation des Farbstoffes einhergeht. Dieser Ladungstransfer kann als Photostrom einer photoelektrochemischen Zelle gemessen werden, in welcher der sensibilisierte Halbleiter als Elektrode genutzt wird. Allerdings ist der Photostrom, der durch einfache Sensibilisierung einkristalliner Halbleiterelektroden generiert werden kann, sehr klein, da der Farbstoff nur in Form einer Monolage auf der begrenzten Elektrodenoberfläche vorliegt und daher nur sehr gering zur Lichtabsorption beitragen kann. Eine Vergrößerung der zur Verfügung stehenden Elektrodenoberfläche durch die Verwendung poröser, mikrokristalliner Zinkoxidfilme ermöglichte einen höheren Farbstoffanteil und damit höhere Photoströme im Vergleich zur flachen Oberfläche eines Einkristalls, was von *Tsubomura et al.* gezeigt wurde. [13] Der Einsatz von mesoporösen Titandioxidfilmen, welche durch einen metallorganischen Ruthenium-Farbstoff sensibilisiert wurden, von *O'Regan* und *Grätzel* löste lawinenartig einen Anstieg der Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Farbstoffsolarzelle aus. [2] Mit ihrer Publikation „*A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*“ aus dem Jahre 1991 trafen sie den Geist der Zeit und zeigten, dass es mit einfachen Mitteln und geringem Kostenaufwand möglich ist, effiziente (> 7%) photoelektrochemische Solarzellen herzustellen. Seither werden – zu Recht oder auch nicht – Farbstoffsolarzellen auch häufig als „*Grätzel-Zellen*“ bezeichnet.

2.2 Effizienzparameter

Eine Farbstoffsolarzelle kann über eine Vielzahl von experimentellen Parametern charakterisiert werden. Die Effizienz einer Solarzelle steigt mit dem nutzbaren Anteil des Sonnenlichts. Das spektrale Ansprechverhalten, also die Ausnutzung des vorhandenen Sonnenlichts, wird dabei maßgeblich von den Absorptionseigenschaften des verwendeten Farbstoffes bestimmt. Standardgemäß wird für die Vergleichbarkeit das Sonnenspektrum *AM 1,5 G* herangezogen. [14] Dabei steht *AM* für den Begriff „*air mass*“ (engl. für „Luftmasse“), die 1,5 dafür, dass die Sonnenstrahlen etwa das 1,5-fache der Atmosphärenhöhe durchlaufen, weil sie aufgrund der geneigten Erdoberfläche schräg auftreffen. Das entspricht sehr gut den sommerlichen Gegebenheiten in Mitteleuropa. Das *G* steht für *global* und trägt der atmosphärischen Zusammensetzung Rechnung, was auch Absorption und Streuung durch bestimmte Luftbestandteile beinhaltet. [15] Das *AM 1,5 G*-Spektrum ist in *Abbildung 2.1(a)* gezeigt. Wichtige Kenngrößen von Solarzellen im Allgemeinen wie Photostrom (Kurzschlussstrom) I_{SC} und Photospannung (Leerlaufspannung) V_{OC} werden hierzu unter verschiedenen Messanordnungen (mit offenem Stromkreis, engl. „*open circuit*“ oder geschlossenem Stromkreis, engl. „*short circuit*“) ermittelt. Die Effizienz einer Solarzelle wird durch die sogenannte *IPCE* (engl. „*incident photon to current conversion efficiency*“) angegeben und beschreibt die Quantenausbeute bezüglich des abgreifbaren Stroms der insgesamt erzeugten und gesammelten Ladungen und wird unter monochromatischem Licht Wellenlängen-abhängig bestimmt. Der Photostrom I_{SC} entspricht der auf-integrierten Summe von *IPCE* (λ) über das gesamte Sonnenspektrum: [14]

$$I_{SC} = \int_0^{\infty} IPCE(\lambda) \times I_{Sonne}(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

Daraus ergibt sich, dass *IPCE* (λ) ausgedrückt werden kann als

$$IPCE(\lambda) = 1240 \left(\frac{I_{SC}}{\lambda \phi} \right) \quad (2)$$

worin I_{Sonne} die einfallende Bestrahlungsdichte als Funktion der Wellenlänge λ , ϕ der Strahlungsfluss in W/m^2 und I_{SC} wiederum der Kurzschlussstrom in mA/cm^2 ist. Die Konversions-Effizienz η einer Farbstoffsolarzelle des gesamten Sonnenlichts in elektrische Energie ist gegeben durch:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_{in}} \quad (3)$$

P_{in} ist die solare Eingangsleistung in die Solarzelle, also die Summe aller Photonenenergien über das gesamte Sonnenspektrum. Die maximale Leistung P_{max} , die erzeugt werden kann, ist definiert als das Produkt aus I_{max} und V_{max} , den Werten für Strom und Spannung am sogenannten „*maximum power point*“ (engl. für „*Punkt maximaler Leistung*“), welcher durch den Füllfaktor *FF* definiert ist, dem maximalen Verhältnis aus $(I_{max} \times V_{max}) / (I_{SC} \times V_{OC})$. Der Zusammenhang dieser Schlüsselparameter für die Leistungsfähigkeit einer Solarzelle ist in *Abbildung 2.1(b)*

anhand realer Messdaten einer Farbstoffsolarzelle mit einem in dieser Arbeit untersuchten molekularen Absorber dargestellt.¹

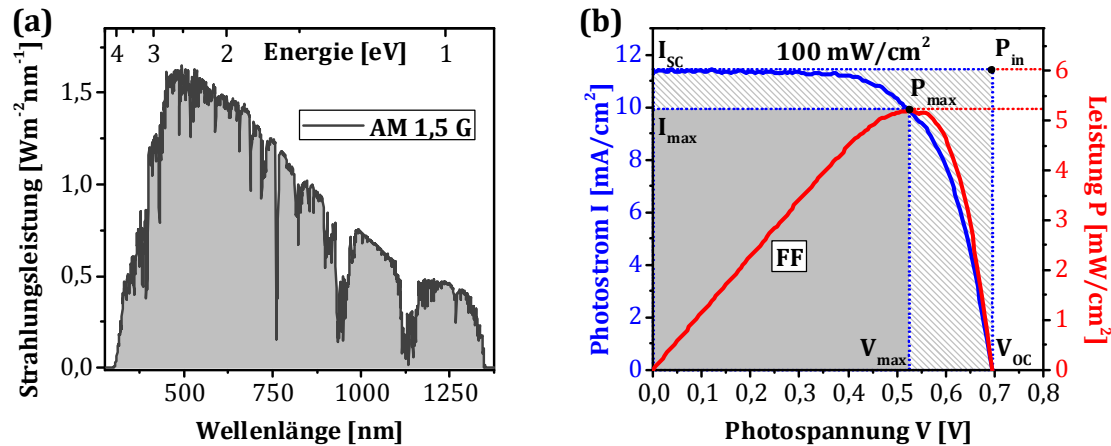


Abbildung 2.1: (a) Sonnenspektrum AM 1,5 G im Vis/NIR-Bereich. [16][17] (b) Verknüpfung wichtiger Kenngrößen von Solarzellen unter Beleuchtung anhand realer Messdaten innerhalb dieser Studie.

2.3 Schlüsselkomponenten

Farbstoffsolarzellen bestehen aus einer Vielzahl von Einzelkomponenten, welche einerseits individuell verfeinert auf der anderen Seite als eine Komponente unter vielen für deren Zusammenspiel abgestimmt werden müssen. Von zentraler Bedeutung sind hier (1) die Photoelektrode, welche aus einem porösen/oberflächenvergrößerten Film eines Halbleiters mit großer Bandlücke besteht, (2) ein oder mehrere molekulare Farbstoffe, welche die eigentlichen Lichtabsorber darstellen und (3) einen Redox-Elektrolyten/Lochleiter, welcher die Farbstoffe regeneriert und den Stromkreis zur Gegenelektrode schließt. Auf die Funktion und die Entwicklung dieser Schlüsselkomponenten wird in den Abschnitten 2.3.1, 2.3.2 & 2.3.3 separat eingegangen.

Umgeben wird die zentrale Photoelektrode/Farbstoff/Elektrolyt-Einheit von einer für das Sonnenlicht im Vis/NIR-Bereich transparenten, strukturgebenden Hülle. Dabei handelt es sich zumeist um ein Glas- oder Kunststoff-Substrat mit einer gewissen thermischen Belastbarkeit und guter elektrischer Leitfähigkeit, welches zu diesem Zweck einseitig mit einem transparenten, elektrisch leitfähigen Oxid (*engl.* „transparent conductive oxide“, TCO) beschichtet ist. Die beiden am häufigsten verwendeten und inzwischen am besten untersuchten TCO-Materialien sind Indium-dotiertes Zinnoxid (In:SnO_2 , ITO) und Fluor-dotiertes Zinnoxid (F:SnO_2 , FTO). Ein niedriger Flächenwiderstand ist eine Grundvoraussetzung für das transparente Leitsubstrat, wobei typische Flächenwiderstände im Bereich von 2 bis $15 \, \Omega/\square$ („Ohm pro Quadrat“ [18]) in Abhängigkeit von der Aufbringungsart der TCO-Schicht liegen. [19] Je nach Einsatzgebiet und Ausführung besitzen Farbstoffsolarzellen mit ihrer

¹ Semi-Squarain-Farbstoff „SY-1T“ der SONY Deutschland GmbH auf mesoporösen TiO_2 -Kolloidschichten. Der Farbstoff wird in Kapitel 7 vorgestellt. Details zum Zellaufbau und zur Zellcharakterisierung sind in Abschnitt 6.4 bzw. Anhang 11.6 zu finden.

Sandwichbauweise mindestens eine, oftmals auch zwei dieser Leitsubstrate, wie in *Abbildung 2.2* schematisch dargestellt. Neben diversen, formstabilen Glassubstraten werden auch transparente Kunststoffe auf Polymer-Basis eingesetzt. Außer dem reduzierten Gewicht solcher DSCs sind die flexible Struktur und die Möglichkeit industrieller Massenfertigungsmethoden vorteilhaft. [20] Die formgebenden Leitsubstrate stellen die Basis für die Photo- und die Gegenelektrode dar. An der durch einen Farbstoff sensibilisierten Photoelektrodenoberfläche findet die initiale Ladungsträger-Erzeugung und- Trennung statt. An der Gegenelektrode wird die oxidierte Spezies des Redox-Elektrolyten bzw. das Loch durch Elektronen aus dem äußeren Stromkreis reduziert und damit der regenerative Kreislauf innerhalb einer Farbstoffsolarzelle komplettiert. Die Gegenelektrode kann vielfältiger Natur sein und muss die gleichen Anforderungen erfüllen, wie Elektroden in elektrochemischen Zellen im Allgemeinen. Dabei können Gegenelektroden für Farbstoffsolarzellen vergleichsweise einfach hergestellt werden durch katalytische Aktivierung der TCO-Substrate, z.B. durch Platin oder Kohlenstoff. [21][22][23][24][25] Es werden aber auch ausgefeilte Nanostrukturen erforscht, welche sowohl gute katalytische Eigenschaften als auch eine hohe Leitfähigkeit aufweisen. [26]

2.3.1 Photoelektrode

Neben der Transparenz ist eine Schlüsseleigenschaft der Photoelektrode für eine effiziente Farbstoffsolarzelle eine im Vergleich zum Einkristall stark vergrößerte Oberfläche, welche durch verschiedene Nanostrukturen realisiert werden kann. Diese Nanostrukturen ermöglichen es, den Farbstoff/Absorber mit einem sehr hohen Anteil in die DSC einzubringen, in welcher er zumeist als Monolage auf der Photoelektrodenoberfläche vorliegt, da eine direkte Ankopplung des Farbstoffes an die Elektrode gewährleistet sein muss. Für eine möglichst quantitative Ausnutzung des Sonnenspektrums ist eine hohe Absorber-Konzentration erforderlich, welche durch die nanostrukturierte Halbleiterelektrode mit einer Oberflächenvergrößerung um etwa den Faktor 1000 gewährleistet wird. Unter den zahlreichen oxidischen Halbleitern mit großer Bandlücke als potentieller Elektronen-Akzeptor ist mesoporöses TiO_2 noch immer der effizienteste, aber viele andere Metalloxide in verschiedenen Strukturen wurden untersucht, wie ZnO , welches historisch zuerst verwendet wurde, SnO_2 (Zinnoxid), Fe_2O_3 (Eisenoxid), ZrO_2 (Zirkoniumoxid), Al_2O_3 (Aluminiumoxid) oder Nb_2O_5 (Nioboxid). [27] Neben diesen einfachen, binären Oxiden wurden auch ternäre Oxide, wie beispielsweise SrTiO_3 (Strontiumtitanat) oder Zn_2SnO_4 (Zinkstannat) und Metalloxid-Kombinationen in sogenannten *core-shell*-Strukturen (*engl. für „Kern-Hülle“*) auch Nanocomposite genannt, wie mit SnO_2 beschichtetes ZnO auf ihre Tauglichkeit als Elektronen-Akzeptor untersucht. [28] Eine zentrale Aufgabe der Photoelektrode ist der effiziente Elektronenabtransport, welcher u.a. durch die Leitfähigkeit des Materials bestimmt wird. Die Dotierung und Defektstellenkonzentration des Halbleitermaterials hat hier einen entscheidenden Einfluss auf mögliche Elektronen-Verlustmechanismen, wobei die Materialqualität und Dotierung maßgeblich von der Herstellungsmethode abhängig ist. Diese reichen von mechanischen Applikationsverfahren kleinster Metalloxidpartikel in viskosen Pasten wie Siebdruck und Rakeln über chemische Bad- und Gasphasenabscheidung aus geeigneten Präkursoren, verschiedene Epitaxie-Verfahren bis hin zu

Sputtertechniken mit reinen Ausgangselementen, jeweils zumeist gefolgt durch einen Sinterprozess zur Manifestation der kristallinen Struktur und zur abschließenden Oberflächenreinigung. [29][30] Neben dem Materialsystem wurde auch der Morphologie der nanostrukturierten Elektroden in den letzten Jahren vermehrt Aufmerksamkeit gewidmet, mit dem Versuch, diese bezüglich der Elektronenleitfähigkeit auf der einen Seite und einer möglichst großen, gut zugänglichen Oberfläche auf der anderen Seite zu optimieren. Dabei sind die realisierbaren Strukturen natürlich von der Herstellungsmethode abhängig. Die Strukturen erstrecken sich von zufälligen/chaotischen Anordnungen kleinster Nanopartikel bis hin zu (selbst-) organisierten, periodischen Aufstellungen wie Nano-Stäbchen und -Röhren. [28] Die Studien sind motiviert durch die Erwartung eines verbesserten direkten Ladungsabtransportes entlang der Stäbchen- und Rohr-Achsen und einer effizienteren Poren- und Hohlraumfüllung besonders durch nicht-flüssige Elektrolyte und Lochleiter. Die Eigenschaften der hauptsächlich exponierten Kristalloberflächen, die chemische Beständigkeit, der elektronische Aufbau (besonders die Natur des Leitungsbandes) und die Vielfältigkeit der Verarbeitungsmöglichkeiten führten bisher dazu, dass TiO_2 in der Anatas-Modifikation und ZnO in der Wurtz-Modifikation die bis dato am weitest-verbreiteten Metalloxide für die Verwendung in Farbstoffsolarzellen sind, [31] auf welche in *Abschnitt 6.1* explizit eingegangen wird.

2.3.2 Farbstoff

Die fundamentale Komponente einer Farbstoffsolarzelle ist, wie der Name schon nahelegt, der Farbstoff, dessen zentrale Aufgabe es ist, als Photoabsorber die Sonnenstrahlung zu absorbieren und aus seinem daraus resultierenden elektronisch angeregten Zustand, Elektronen in das Leitungsband der oxidischen Halbleiterelektrode zu injizieren, was mit der Oxidation des Farbstoffes einhergeht. Neben einer starken Lichtabsorption im Vis/NIR-Bereich für eine effiziente Ausnutzung des Sonnenspektrums als Grundvoraussetzung, werden noch einige andere Anforderungen an den Farbstoff gestellt, die einen vermeintlich einfachen Absorber zu einer komplexen Komponente werden lassen. [31] Der Farbstoff sollte mindestens eine oder mehrere sogenannte Anker-/Brückengruppen besitzen, die es ihm ermöglichen, per Chemisorption via kovalenter Bindung stark an die Halbleiteroberfläche zu binden. Eine solche starke elektronische Ankopplung ist im Allgemeinen vorteilhaft für eine effiziente Elektroneninjektion vom photo-angeregten Farbstoff in das Leitungsband des Halbleiters, da somit eine starke Wechselwirkung zwischen den molekularen Donor-Zuständen und dem Akzeptor-Kontinuum des Halbleiters gegeben ist. Neben der thermodynamischen Stabilität dieser Bindung müssen darüber hinaus noch bestimmte Anforderungen an die elektronische Bandanpassung zwischen dem Leitungsband des Halbleiters und diesen molekularen Donor-Zuständen und der Natur der Brücke selbst erfüllt werden, damit diese elektronische Ankopplung erfüllt werden kann. Unter anderem hat der Grad dieser elektronischen Wechselwirkungen einen wesentlichen Einfluss auf die Ladungstransfer-Dynamik. Des Weiteren sollte eine hohe Löslichkeit des zumeist molekular oder ionisch vorliegenden Farbstoffes in organischen Lösungsmitteln gegeben sein, um beim Sensibilisierungsprozess eine homogene Verteilung in der

nanostrukturieren Photoelektrode zu gewährleisten. Eine unvorteilhafte Aggregation der Farbstoffmoleküle sollte durch eine hohe Löslichkeit reduziert werden und kann durch die molekulare Struktur des Absorbers, z.B. durch die Einführung sperriger, molekularer Seitengruppen vermindert werden. Der Zusatz von sogenannten Ko-Adsorbaten kann bei der Vermeidung von Aggregaten helfen und zusätzlich zu einer Leistungssteigerung der Farbstoffsolarzelle führen. [32][33] Neben der Photostabilität muss der Absorber auch eine gewisse chemische Stabilität/Inertheit gegenüber den anderen Komponenten und thermischen Stress mitbringen. Basierend auf diesen Anforderungen wurde eine Vielzahl von erdenklichen Absorbermolekülen synthetisiert und untersucht, welche man der Einfachheit halber grob in zwei Gruppen unterteilen kann: Zum einen ist da die Gruppe der farbigen Übergangs-Metall-Komplexe, zum anderen die Gruppe der rein organischen, aromatischen Farbstoffe. Grundsätzlich bestehen die Übergangs-Metall-Komplexe aus einem zentralen Metallatom in einer bestimmten Oxidationsstufe, welches durch organische Liganden verschiedenster Art komplexiert/stabilisiert wird, von denen mindestens einer über eine Ankergruppe verfügt. Die Farbigkeit geeigneter Komplexe ist dabei durch einen Metall-zu-Ligand Ladungstransfer (engl. „*metal-to-ligand charge transfer*“, *MLCT*) gegeben, welcher einen Übergang von Elektronen aus den koordinierten d-Orbitalen des Übergangsmetalls in die π^* -Orbitale des Liganden beinhaltet ($d(\pi)_{\text{Metall}} \xrightarrow{h\nu} \pi^*_{\text{Ligand}}$). [34] Die Elektroneninjektion erfolgt dann von den π^* -Orbitalen der Ankergruppen-Liganden in die 3d-Orbitale des Titans im Falle einer TiO_2 -Photoelektrode (vgl. Abschnitt 6.1.1). Zu dieser Gruppe gehören auch die bislang effizientesten Farbstoffe der Ru(II) Polypyridin-Komplexe mit Ruthenium als Zentralatom und mehreren Pyridinliganden mit verschiedenen Ankergruppen. [35][36] Neben diesen auf Ruthenium basierenden Metallkomplexen wurden auch Komplexe mit Osmium (Os), Platin (Pt), Rhenium (Re), Kupfer (Cu) und Eisen (Fe) als Zentralatom untersucht. [37][38][39][40][41][42][43] Neben Übergangs-Metall-Komplexen basierend auf Porphyrinen und Phthalocyaninen, [44][45] welche in bestimmten Konstellationen mit verschiedenen Zentralatomen Farbigkeit zeigen können oder sogar ganz ohne Übergangsmetall auskommen (und damit eigentlich zu den rein organischen Absorbern zu zählen sind), [46] wurde auch eine Reihe von rein organischen Absorbern, der zweiten mannigfaltigen Gruppe von Farbstoffen erkundet. Unter ihnen sind u.a. Derivate von teilweise natürlich vorkommenden Cumarinen, Indolinen, Triarylaminen, Merocyaninen, Squarainen und Perylenen, um nur einige Untergruppen zu nennen. [47][48][49][50][51][52] Gemein ist dieser Gruppe von Molekülen ein zumeist aromatisches delokalisiertes π -Elektronensystem mit mehr oder weniger stark ausgeprägten intramolekularen Donor-Akzeptor-Eigenschaften. Die Farbigkeit geeigneter Moleküle kommt hier durch einen intramolekularen π - π^* -Übergang vom Donor- zum Akzeptor-Teil zustande ($\pi_D \xrightarrow{h\nu} \pi^*_A$). Von diesen π^* -Orbitalen des Akzeptors, welche vorzugsweise auch räumlich nahe der Ankergruppen lokalisiert sein sollten, erfolgt dann wiederum die Elektroneninjektion. Der größte Unterschied zwischen diesen beiden Absorbergruppen und damit gleichzeitig auch den jeweiligen elektronischen Übergängen liegt in den Übergangswahrscheinlichkeiten, was sich in den Extinktionsstärken äußert, und in der Lokalisation der beteiligten elektronischen Zustände, welche sich wiederum in der spektralen Breite der Farbigkeit zeigt. So zeigen rein organische Farbstoffe zumeist

eine sehr viel stärkere aber spektral begrenzte Extinktion, während metallorganische Farbstoffe eine schwächere aber dafür breitere Extinktion besitzen. Dies brachte Wissenschaftler in diesem Forschungsgebiet relativ bald auf die Idee, zwei oder mehrere Absorber zu kombinieren, um eine höhere Lichtausbeute durch summierte Extinktion und spektrale Breite zu erzielen. Die Ansätze reichen dabei von synchronen Ko-Sensibilisierungen der Photoelektrode mit zwei spektral separierten rein organischen Farbstoffen oder Mischungen von Metallkomplexen mit organischen Absorbern mit überlappenden Spektren, [53][54] bis hin zu sequenziellen Färbungsprozeduren mit separierten Farbstoffen in Tandem-ähnlichen Schichtsystemen und mehrstufigem Ladungstransfer (Dyaden). [55][56][57] Der Effizienz dieser Ko-Sensibilisierungen mit einzelnen verankerten Absorbern, die jeweils selbst Elektronen in den Halbleiter injizieren, ist aufgrund der begrenzt zur Verfügung-stehenden Oberfläche zur Ankopplung limitiert. Vielversprechender und innovativer ist hier der Einsatz von Absorbern, die nicht selbst Elektronen injizieren und damit nicht auf der Oberfläche ankern müssen, sondern ihre Anregungsenergie aus der Lichtabsorption quasi aus zweiter Reihe an einen verankerten Absorber weiterreichen können. [58][59] Der Energieübertrag kann sowohl strahlend als auch nicht-strahlend erfolgen. Solche Relais-Absorber können dem Redox-Elektrolyten oder dem Festkörper-Lochleiter beigemischt und so kann die dritte Dimension in einer Farbstoffsolarzelle effektiv genutzt werden. Eine andere Möglichkeit, die begrenzte Elektrodenoberfläche effektiver auszunutzen, ist der Einsatz von Farbstoffmolekülen mit mehr als nur einem Chromophor bzw. Absorberzentrum, sodass die Absorberdichte auf der Oberfläche erhöht wird, ohne dabei Wechselwirkungen wie z.B. Aggregation zwischen eventuell zu dicht beieinander stehenden Molekülen zu verursachen. [60] Eine Gemeinsamkeit aller Farbstoffmoleküle, die klassisch auf der Elektrodenoberfläche verankert werden müssen, ist die Ankergruppe, deren Natur aber sehr vielfältig sein kann. Dabei hat sich gezeigt, dass eine starke kovalente Bindung zwischen Halbleiteroberfläche und molekularem Absorber eine wichtige Rolle für einen effizienten Ladungstransfer spielt. [61][62] Die Standard-Ankergruppe für Absorber ist die Carboxylsäure-Gruppe (-COOH) nicht zuletzt wegen ihrer relativ einfachen Synthese, aber auch ihre vielfältigen Derivate werden verwendet. [63][64] Auch funktionelle Gruppen völlig anderer Natur wie Hydroxyl-Gruppen lassen sich effektiv an die Oberfläche binden wie beispielsweise Catechole. [65] Besonders effizient können Absorber durch eine Phosphorsäure-Gruppe angekoppelt werden. [66] Welcher chemischen Art auch immer die jeweilige Ankergruppe sein mag, kann diese in verschiedenen Bindungsmoden vorliegen. [67] Die Klasse der Farbstoffmoleküle, deren *pH*-Wert und der Typ der kristallinen Halbleiteroberfläche sind einige Faktoren, welche die Ausprägung verschiedener Bindungsmoden beeinflussen. [62][68] Dabei gibt es zur Bindungssituation des prominentesten Vertreters, der Carboxylsäure-Gruppe, zahlreiche Untersuchungen, aus welchen hervorgeht, dass diese bevorzugt in bestimmten verschiedenen Bindungsmoden an die Oberfläche koordiniert, [47] was wiederum Auswirkungen auf den Abstand zwischen Oberfläche und Chromophor und die Geometrie der Molekülachse bezüglich der Kristalloberfläche und damit gegebenen Falls der Elektronen-Injektionseffizienz hat. [69]

2.3.3 Elektrolyt

Vereinfacht dargestellt, besteht der Elektrolyt einer Farbstoffsolarzelle aus einem zumeist organischen Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch, welches ein Redox-Paar (der eigentlich aktive Bestandteil) und Zusätze enthält, welche die Effizienz der Solarzelle auf verschiedene Weise steigern sollen. [70][71][72] Die Aufgabe des Redox-Paares ist es, den oxidierten Farbstoff, also das Farbstoff-Kation, welches nach erfolgreicher Elektroneninjektion in den Halbleiter zurückbleibt, wieder zu reduzieren, sodass dieser für erneute Photonenabsorption bereitsteht. Des Weiteren transportiert es die Ladungen zwischen der Photoelektrode (Absorber) und der Gegenelektrode wie ein Shuttle hin und her und schließt damit den Stromkreis. Dabei sollten die verankerten Farbstoffmoleküle möglichst schlecht im flüssigen Redox-Elektrolyten löslich sein, um ihr Auswaschen aus der Photoelektrode zu vermeiden. Um Transportprobleme zu minimieren, sollte eine niedrige Viskosität gegeben sein, da der Ladungstransport vornehmlich durch Diffusion geschieht. Die Zellversiegelung und Verkapselung sollte nicht angegriffen werden, um Undichtigkeiten und das Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern, da die Systeme unter Arbeitsbedingungen empfindlich auf Hydrolyse reagieren. Somit sind Wasser und viele reaktive, protische Lösungsmittel ungeeignet. Eine grundlegende Eigenschaft ist, dass der verwendete Redox-Elektrolyt in der Lage sein muss, das Farbstoff-Kation schneller zu reduzieren, als dieses mit dem zuvor injizierten Elektron rekombinieren kann, und dass er selbst nicht mit den injizierten Elektronen aus dem Leitungsband des Halbleiters reagiert. Unter der Vielzahl von Redox-Elektrolyten, die bisher auf ihre Eignung für Farbstoffsolarzellen hin untersucht wurden, ist bisher das einfache Iodid/Triiodid (I^-/I_3^-), welches schon zu Anfang von *O'Regan* und *Grätzel* eingesetzt wurde, jenes mit der besten Leistung. [2] Dabei zeigten aber auch ganz andere Elektrolyte und Mischungen mehrerer Redox-Paare durchaus Potenzial. [73][74][75] Bei den Elektrolyten kann man vereinfachend in Flüssig-Elektrolyte, Quasi-Festkörper-Elektrolyte und Festkörper-Lochleiter unterteilen. Die Vorteile flüssiger Elektrolyte liegen in ihrer Effizienz und in ihrem Lösungsvermögen für eine Vielzahl von organischen und anorganischen Substanzen, nachteilig sind aber ihre oftmals niedrigen Siedepunkte und hohe Dampfdrücke, welche unter Arbeitsbedingungen besonders problematisch für die Zelldichtigkeit werden können und damit die Langzeitstabilität herabsetzen. [76][77] Alternativen für die leichtflüchtigen, oftmals brennbaren und giftigen Lösungsmittel ist die Überführung in sogenannte Quasi-Festkörper-Elektrolyte durch den Zusatz von Gel-bildenden oder polymerisierenden Reagenzien [78][79] oder der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten (geschmolzene Salze) mit hoher Temperaturbeständigkeit, niedrigem Dampfdruck und guter Umweltverträglichkeit. [75][80] Durch die erhöhte Viskosität wird der Diffusionsstrom und damit auch die damit verknüpfte Konversionseffizienz nachhaltig reduziert, da anders als bei Festkörper-Lochleitern der Ladungstransport hauptsächlich durch Diffusion eines Ladungsträgers abläuft. In Festkörper-Lochleitern wird die positive Ladung („Loch“) durch Übertragung weitergereicht, anstatt durch Bewegung eines Trägers und damit stellt die Viskosität keinen limitierenden Faktor mehr dar. Der gegenwärtig am weitest verbreitete Vertreter polymerisierter organischer Lochleiter ist 3,4-Ethylendioxythiophen (PEDOT), [81] unter den molekularen organischen Lochleitern ist 2,2',7,7'-Tetrakis(*N,N*-di-*p*-

methoxyphenylamin)-9,9'-spirobifluoren (spiro-MeOTAD) der populärste. [82] Auch anorganische Festkörper-Lochleiter wie beispielsweise Kupferiodid (CuI) finden erfolgreich Verwendung, historisch bereits erstaunlich früh. [83] Trotz aller Vorteile dieser Festkörper-Elektrolyte haben diese ein grundlegendes Problem mit dem Ausfüllen der Poren und feinen Nanostrukturen in einer DSC, da sie nicht flüssig sind. Für effiziente Farbstoffsolarzellen ist es eine Notwendigkeit, dass alle Absorber sowohl Kontakt zur Halbleiterelektrode als auch zum Elektrolyten haben und der Ladungstransport zur Gegenelektrode lückenlos gewährleistet ist. Dies limitiert die Dicke von mesoporösen Photoelektrodenstrukturen oder erfordert grundlegend andere Strukturen von Photoelektroden, um eine homogene Ausfüllung zu ermöglichen.

2.4 Funktionsprinzip

Farbstoffsolarzellen sind prinzipiell aus wenigen, einfachen, nichtgiftigen und preisgünstigen Komponenten aufgebaut (*siehe Abschnitt 2.3*), die allerdings gut aufeinander abgestimmt sein müssen, um deren komplexes Zusammenspiel für eine effiziente Funktion zu gewährleisten und sind im eigentlichen Sinne abgeschlossene, regenerative, photoelektrochemische Zellen. Diverse Zwischenschichten und Zusätze wie Ko-Adsorbate und Additive, die nicht zwingend notwendig sind, aber die Leistungsfähigkeit oder Langlebigkeit des Devices steigern können, und natürlich die elektrische Kontaktierung außerhalb der eigentlichen Zelle komplettieren dann den doch recht komplexen Aufbau einer Farbstoffsolarzelle. Der Hauptunterschied zu den weitverbreiteten, klassischen Halbleiter-basierten (Silizium-) Solarzellen liegt in der räumlichen Trennung von Ladungsträger-Erzeugung und Ladungsträger-Transport und einer kinetischen Irreversibilität der Ladungsträger-Trennung anstelle einer auf elektrischen Feldern basierenden, graduellen Ladungsträger-Trennung. Deshalb ist es für das Funktionsprinzip einer DSC sehr wichtig, dass die Dynamik beabsichtigter Vorgänge, wie beispielsweise die zentrale Elektroneninjektion vom Absorber in den Halbleiter um Größenordnungen schneller abläuft als die Dynamik möglicher Verlustmechanismen, wie beispielsweise die Rekombination von frisch erzeugten Ladungsträgern. Limitiert ist besonders der Ladungsträgertransport von Elektronen durch einen Halbleiter mit hoher Defektstellendichte und einer relativ großen Oberfläche und daher geringen Diffusionslängen einerseits, und einem vergleichsweise langsamen, diffusionsvermittelten Lochtransport durch den Elektrolyten andererseits.

Da der Ladungsträgertransport an die Kontakte bzw. Leitsubstrate (besonders der Lochtransport in Richtung Gegenelektrode) und die dort ablaufenden Prozesse nicht im Mittelpunkt dieser Arbeit steht, wird auf diese nur oberflächlich eingegangen, um den (Strom-) Kreis zu schließen.

2.4.1 Aufbau, Ladungsträger-Erzeugung und -Transport

Das Herzstück des gesamten Ensembles im klassischen Setup stellt die nanostrukturierte, mesoporöse TiO₂ Photoelektrode dar, welche mit einer möglichst dichten Monolage von Absorbern belegt ist. Der Film aus zusammen-gesinterten TiO₂-

Nanopartikeln (für eine gute elektronische Leitfähigkeit) hat dabei ungefähr eine Dicke von $10\text{ }\mu\text{m}$ und weist typischerweise eine Porösität von 50 – 60% auf. Die typischen Partikel-Durchmesser liegen im Bereich von etwa 10 – 30 nm. [84] Eine Porösität dieser Größenordnung stellt den besten Kompromiss zwischen einer möglichst großen Oberfläche und hinreichenden Elektronen-Transporteigenschaften dar. Aufgetragen ist dieser sensibilisierte Film auf einem transparenten Leitglassubstrat, zumeist ein 1 – 3 mm starkes Glas mit Fluor-dotiertem Zinnoxid (F:SnO_2 , FTO) als Leitschicht. Die direkte Verbindung zwischen dem porösen Halbleiterfilm und der TCO-Schicht wird durch eine dünne, etwa 50 nm starke, kompakte TiO_2 -Blockschicht vermittelt, welche ein permanentes Anhaften sicherstellen soll, hauptsächlich aber der Abschirmung von in der Leitschicht befindlichen Elektronen vom Redox-Elektrolyten dient, da diese Möglichkeit der Ladungsträger-Rekombination einen Hauptverlustmechanismus darstellt und durch das Einführen dieser einfachen Blockschicht effektiv unterbunden werden kann. [85] Je nach Konfiguration und Einsatzzweck werden oftmals noch größere TiO_2 -Streupartikel ($\varnothing \sim 400\text{ }\mu\text{m}$) entweder als terminale Photoelektroden-schicht oder als eingebettete Partikel hinzugefügt, um das einfallende Sonnenlicht zu streuen und damit längere Laufwege der Photonen durch die Elektrode zu erzwingen und somit eine bessere Ausnutzung des Lichtes zu bewirken. [86][87] Eine finale ultradünne TiO_2 -Hülle ($\sim 1\text{ nm}$) über die gesamte Photoelektrodenoberfläche, welche durch chemische Badabscheidung mit einer wässrigen Titan-tetrachlorid-Lösung (TiCl_4) und anschließender Hitzebehandlung aufgetragen wird, führt u.a. zu einer wünschenswerten Oberflächenvergrößerung durch eine erhöhte Rauheit mit einer verbesserten Konnektivität zwischen den Partikeln und einer verlängerten Elektronenlebenszeit durch einen Anstieg der Elektronen-Diffusionslänge durch Defektstellenreduktion an der Oberfläche. [35][88][89] Auf diese fertige, nanostrukturierte Photoelektrode auf Leitglas als Elektronenakzeptor und Elektronenleiter wird der Absorber als Elektronendonator, und somit der Gegenpart und eigentliche Protagonist des zentralen Herzstücks aufgebracht und damit *die* zentrale Grenzfläche innerhalb der DSC geschaffen. Beim Absorber handelt es sich klassisch um metallorganische oder rein organische Farbstoffmoleküle mit mindestens einer funktionellen Ankergruppe für die Chemisorption an die Halbleiteroberfläche und damit der Möglichkeit einer festen, permanenten Anbindung an diese (*siehe Abschnitt 2.3.2*). Die monomeren Absorber werden zumeist nass-chemisch, gelöst in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, durch mehrstündiges Durchtränken der Photoelektrode an die Oberfläche koordiniert. Dabei liegen die typischen Farbstoffkonzentrationen je nach Löslichkeit in einem Bereich von $\sim 10^{-4}\text{ M}$ und die Triebkraft für ein Koppeln an die Oberfläche des Halbleiters liegt in der thermodynamisch begünstigten Lage des dynamischen Gleichgewichts auf der Seite der Oberflächen-gebundenen Farbstoffe. [90][91] Dieses koordinierte, chemische Anbinden an bestimmte Kristalloberflächen ist reversibel und führt im Idealfall zu mehrheitlich thermodynamisch stabil gebundenen Molekülen an Vorzugsoberflächen bis eine Oberflächensättigung einsetzt. [92][93] Ungebundene oder nur schwach gebundene Absorbermoleküle werden im anschließenden Abspülprozess aus der nanostrukturierten Elektrode herausgespült. Dieses Entfernen von nicht-gebundenen oder vergleichsweise schwach-gebundenen Absorbern ist entscheidend für die Effizienz einer Farbstoffsolarzelle, da diese zwar Photonen absorbieren können, aber

keine oder nur ineffektiv Elektronen für den Photostrom beitragen können, sondern stattdessen auf anderem Wege in ihren Grundzustand relaxieren müssen. Sollte diese Relaxation strahlungslos, also thermisch erfolgen, ist die Energie des Photons für den Photostrombeitrag verloren und führt zu einer unvorteilhaften Erwärmung des Ensembles. Im Falle einer strahlenden Relaxation in Form von Fluoreszenz, könnte das Gros der absorbierten Photonenenergie durch Reabsorption zurückgewonnen werden. Neben der Fixierung auf der Halbleiteroberfläche stellt die Ankergruppe des Farbstoffes auch die direkte elektronische Verbindung zwischen Elektronen-Donor und -Akzeptor dar und bildet quasi den widerstandsärmsten Weg für das Elektron vom Absorber in den Halbleiter. An der Grenzfläche zwischen Farbstoff und Halbleiter finden die Ladungsträger-Erzeugung und die Ladungsträger-Trennung statt, welche durch die Ankergruppe vermittelt werden. Die Effizienz der Elektroneninjektion (η_{inj}) kann beschrieben werden als

$$\eta_{inj} = \frac{k_{inj}}{k_{inj} + k_D + \sum k_i} \quad (4)$$

wobei k_{inj} die Injektionsrate darstellt, die Rate des strahlenden Zerfalls durch k_D gegeben ist und $\sum k_i$ die Gesamtrate der möglichen strahlungslosen Relaxationen beschreibt. Für eine effiziente Elektroneninjektion sollte k_{inj} mindestens 100mal größer sein als die größten Raten von strahlender und nicht-strahlender Relaxation. [94][95] Der schematische Aufbau einer klassischen Farbstoffsolarzelle und ihre Funktionsweise sind in *Abbildung 2.2* gezeigt.

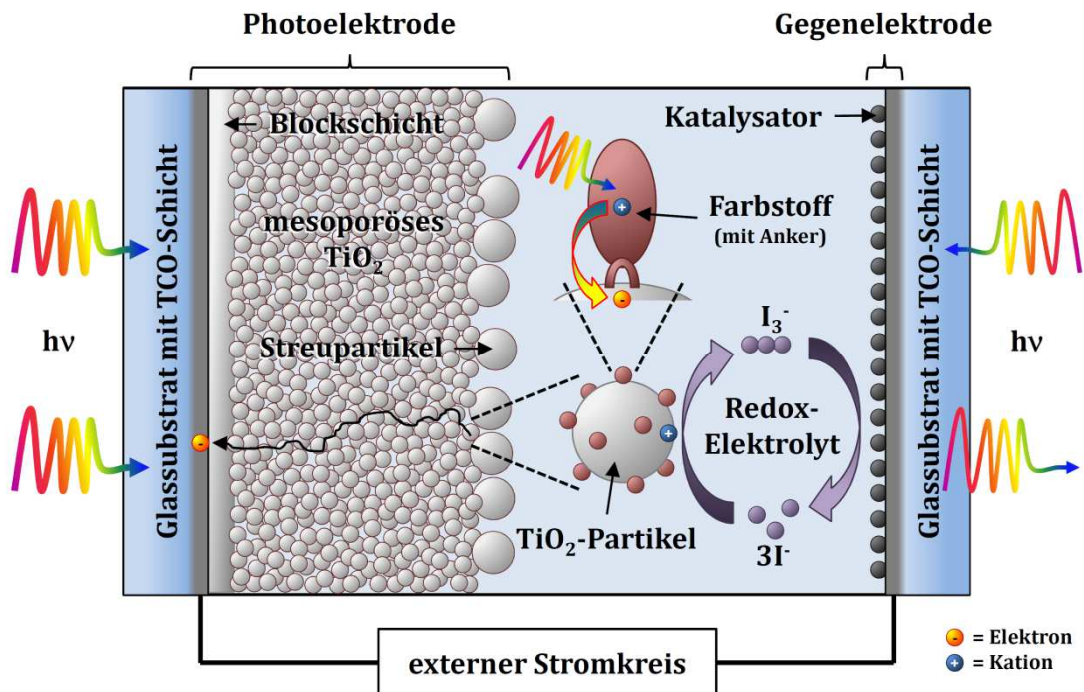


Abbildung 2.2: Funktionsweise und schematischer Aufbau einer klassischen Farbstoffsolarzelle mit ihren Schlüsselkomponenten.

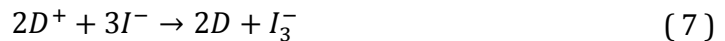
Dieses Donor-Akzeptor-Funktionsprinzip hat man sich von der Natur abgeschaut und funktioniert ähnlich wie bei der Photosynthese. Der zentrale Prozess ist hierin der lichtinduzierte, heterogene Elektronentransfer (*siehe Abschnitt 3.2*). Dabei geht das Farbstoffmolekül D instantan durch Photonenabsorption in seinen elektronisch angeregten Zustand D^* über und injiziert ein Elektron in die leeren Leitungsbandzustände des Metalloxids A . Der Farbstoff bleibt in seiner oxidierten Form als positiv geladenes Kation („Loch“, D^+) an der Oberfläche zurück, während das injizierte Elektron e_A^- durch das Leitungsband des Metalloxids Richtung Leitglassubstrat transportiert wird.



Der oxidierte Farbstoff D^+ wird durch den Redox-Elektrolyten R , genauer gesagt durch die reduzierte Spezies des Redox-Paares R_{red} regeneriert und geht dabei wieder in seinen Grundzustand D über und steht für eine erneute Photonenabsorption mit darauf folgender Elektroneninjektion bereit. Dabei geht die reduzierte Spezies in sein oxidiertes Gegenstück R_{ox} über und trägt quasi das übertragene „Loch“ per Diffusion zur Gegenelektrode.



In einem klassischen Aufbau wird das einfache und bewährte Redox-Paar Iodid/Triiodid (I^-/I_3^-) in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch als Träger verwendet. Der Elektrolyt wird hierzu zumeist durch eine kleine verbliebene Öffnung in die fertig zusammengesetzte Konstruktion aus Photoelektrode und Gegenelektrode eingefüllt, so dass alle Hohlräume innerhalb aufgefüllt und die mit Farbstoffen belegten Halbleiteroberflächen vollständig umspült sind. Dabei werden die beiden Elektroden durch einen Abstandhalter separiert, um genügend Raum für das Innenleben zu gewährleisten und natürlich um direkte Kurzschlüsse zu vermeiden. Anschließend wird die Zelle versiegelt, um ein Eindringen von Feuchtigkeit und Sauerstoff oder das Auslaufen des Elektrolyten zu verhindern. Der Reduktionsprozess des Farbstoffkations D^+ verläuft über einen etwas komplexeren, mehrstufigen Mechanismus, als in *Gleichung (6)* dargestellt, der auch radikalische Spezies enthält. [96] Bezogen auf die Farbstoffkationen kann man die Reduktion durch die Iodidionen auch vereinfachend in einem Schritt als 2-Elektronen-Prozess formulieren:



Durch eine rasche Regeneration der Farbstoffe durch die Iodidionen des Redox-Elektrolyten wird eine mögliche Rekombination von injizierten Elektronen e_A^- aus dem Leitungsband des Halbleiters mit Farbstoffkationen D^+ unterbunden, da diese für eine Rückreaktion nicht mehr zur Verfügung stehen. Die Effizienz der Kationenregeneration η_{reg} kann allgemein beschrieben werden als

$$\eta_{reg} = \frac{k_{reg}}{k_{reg} + k_{rek}} \quad (8)$$

mit den Raten k_{reg} und k_{rek} für die Regeneration bzw. Rekombination des oxidierten Farbstoffes mit einem zuvor injizierten Elektron. Unter der Annahme, dass der Ladungstransport und die Regeneration durch den Elektrolyten diffusionslimitiert sind, wird diese Limitierung von k_{reg} vereinfacht ersichtlich aus der gegebenen Proportionalität: [97]

$$k_{reg} \propto \frac{pD_{red}[R_{red}]F}{d} \quad (9)$$

Dabei ist p die Porösität, F die Faraday-Konstante, D_{red} der Diffusionskoeffizient und $[R_{red}]$ die Konzentration der reduzierten Spezies des Redox-Paares, I^- im Falle von Iodid/Triiodid. d ist der Abstand vom Ort der Reduktion zur Gegenelektrode, vereinfachend kann hier die Zelldicke angenommen werden. Die diffusionslimitierte Stromdichte J_{lim} , also der „Loch-Abtransport“ durch die oxidierte Spezies I_3^- , kann ähnlich beschrieben werden als

$$J_{lim} \propto \frac{pD_{ox}[R_{ox}]F}{d} \quad (10)$$

mit seinem Diffusionskoeffizient D_{ox} und seiner Konzentration $[R_{ox}]$. Eine hohe Konzentration des Redox-Paares im Elektrolyten, sowie große Diffusionskoeffizienten für einen schnellen Transport innerhalb des Elektrolyten (= geringe Viskosität) sind also prinzipiell von Vorteil für eine effektive Regeneration und einen effektiven Ladungstransport. Für höhere Konzentrationen des Iodid/Triiodid-Redoxpaares wird oftmals ein beschleunigter Ladungstransport beobachtet. [79][80][98][99]

An der Gegenelektrode wird das Triiodidion erneut in einem 2-Elektronen-Prozess durch Elektronen des äußeren Stromkreises wieder zum Iodidion reduziert und kann wieder zurück zur Farbstoff/Halbleiter-Grenzfläche diffundieren, um erneut ein „Loch“ aufzunehmen:



Die Triebkraft für den Transport von Elektronen, „Löchern“ und anderen geladenen Spezies wie beispielsweise Ionen in Richtung der Kontakte zum externen Stromkreis in jeglicher Art von Solarzellen ist ein Gradient der freien Energie $\partial\Delta G/\partial x$ oder des elektrochemischen Potentials $\partial\bar{\mu}_i/\partial x$, was anders ausgedrückt gleichbedeutend ist mit einem Gradienten der Fermi-Energie $\partial E_F/\partial x$ einer Spezies i innerhalb der Zelle, wobei x die senkrechte Verbindungsachse zwischen den beiden Elektroden beschreibt. [14] Das elektrochemische Potential $\bar{\mu}_i$ dieser Spezies mit seiner Ladung $z_i q$ ist definiert als:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + k_B T \ln \frac{n_i}{n_i^0} + z_i q \varphi \quad (12)$$

mit der Boltzmannkonstanten k_B , der Temperatur T , dem elektrischen Potenzial φ , der Konzentration der Spezies n_i und seiner Konzentration n_i^0 in einem definierten Standardzustand, in welchem es sein chemisches Standardpotential μ_i^0 einnimmt. Der

Fluss J_i einer jeden geladen Spezies ist verknüpft mit seinem Gradienten des elektrochemischen Potentials:

$$J_i = -\frac{z_i n_i u_i}{q} \frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial x} \quad (13)$$

Mit seiner Beweglichkeit u_i , dem Gradienten seines elektrochemischen Potentials aus Gleichung (12) und der *Einstein-Relation*, welche die Beziehung zwischen Beweglichkeit und dem Diffusionskoeffizienten D_i herstellt, [14] folgt für den Ladungsfluss:

$$J_i = -D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} - z_i u_i n_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (14)$$

Darin entspricht der erste Term dem *Ersten Fick'schen Gesetz* und der zweite Term beschreibt einen Strom aufgrund eines Gradienten des elektrischen Potentials, welches auch ein elektrisches Feld sein kann.

Die in den Halbleiter injizierten Elektronen e_A^- müssen durch den nanostrukturierten Halbleiter zum Leitsubstrat gelangen. Förderlich hierfür sind defektarme, monokristalline Materialien mit möglichst Unterbrechungsfreien Nanostrukturen, die den Elektronen nur einen geringen Transportwiderstand bieten. Daher sind organisierten, periodischen Anordnungen, durch die die Elektronen quasi wie auf ununterbrochenen Bahnen geleitet werden und sie von der Halbleiteroberfläche gut abgeschirmt sind, einer chaotischen Anordnung mit vielen Korngrenzen vorzuziehen, wie sie die klassische mesoporöse TiO_2 -Elektrode aufweist. Ein Aufenthalt der Elektronen an der Halbleiteroberfläche birgt immer die Gefahr einer Rekombination mit Farbstoffkationen oder der reduzierten Elektrolytspezies in sich. Die Nanopartikel in an Luft gesinterten TiO_2 -Filmen sind quasi undotiert und durch die direkte Umgebung von Ionen im Elektrolyten besitzen sie bis zu einer gewissen Größe kein internes elektrisches Feld oder zeigen keine graduelle elektronische Bandverbiegung, da sie effektiv durch die Umgebungsladungen abgeschirmt werden. [100] Die Ladung durch photoinjizierte Elektronen vom Farbstoff wird durch Ionen im Elektrolyten kompensiert, sodass der Ladungstransport hauptsächlich entlang des Konzentrationsgradienten der Elektronen erfolgt anstelle eines induzierten elektrischen Feldes. [101][102] Gleichzeitig wird der Diffusionsprozess von Elektronen und Ionen durch diese Ladungskompensation beeinflusst, da sich ein schwaches elektrisches Feld mit kurzer Reichweite zwischen den gegensätzlichen Ladungen aufbaut. [103] Die Diffusion der Elektronen kann daher durch das Ambipolare Diffusions Modell beschrieben werden, welches diese Wechselwirkungen berücksichtigt: [104]

$$D_{amb} = \frac{n + p}{(n/D_p) + (p/D_n)} \quad (15)$$

D_{amb} ist der ambipolare Diffusionskoeffizient, n und p sind die Konzentrationen von negativen und positiven Ladungen mit ihren jeweiligen Diffusionskoeffizienten D_n und D_p . In der Realität ist die Diffusion der Elektronen allerdings nicht nur von der Anzahl

der umgebenden Ladungen abhängig, sondern auch von ihrer Art, [105] obwohl die Konzentration von Gegenladungen unter Arbeitsbedingungen im laufenden Betrieb sehr viel größer ist, als die Konzentration von freien Elektronen im TiO_2 . [106] Außerdem kann beobachtet werden, dass der Elektronentransport abhängig ist von der einstrahlenden Lichtintensität und die Elektronen besser bei hohen Intensitäten transportiert werden. [107][108] Eine Erklärung hierfür ist eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Lichtintensität, also eine Abhängigkeit von der Konzentration von freien Elektronen und damit von der Lage des Fermi-Niveaus im Halbleiter. Die gefundenen Diffusionskoeffizienten für mesoporöses TiO_2 sind um Größenordnungen kleiner als für Einkristalle derselben Modifikation. [109] Eine gute Beschreibung hierfür liefert ein Modell, welches im Englischen als sogenanntes „multiple trapping (MT) model“ (engl. *trap* = Falle) bezeichnet wird, in welchen angenommen wird, dass sich die Elektronen im Halbleiter hauptsächlich in lokalisierten Zuständen (Fallen, engl. „trap states“) energetisch unterhalb des Leitungsbandes befinden und thermisch aktiviert (befreit) werden können, um sich frei im Leitungsband des Halbleiters bewegen zu können. [110][111][112] Bei den lokalisierten Zuständen handelt es sich um Defektstellen im Inneren der Kristalle und um Oberflächendefekte, sie können aber auch elektrostatischer Natur sein durch Coulomb-Wechselwirkungen. Elektronen die frisch in den Halbleiter injiziert werden, fallen daher erst einmal in tiefliegende oberflächennahe Fallen und füllen diese auf, bevor diese thermisch aktiviert für einen Transport ins unbesetzte Leitungsband gelangen oder eine Vielzahl dieser Fehlstellen durch Elektronen abgesättigt sind. Der Diffusionskoeffizient D_n für Elektronen kann mittels einer quasi-stationären Annäherung aus dem MT-Modell hergeleitet werden: [113]

$$D_n = \left(1 + \frac{\partial n_{tr}}{\partial n_{LB}}\right)^{-1} D_{LB} \quad (16)$$

Hierin ist n_{tr} die Konzentration von Elektronen in sogenannten Fallen und n_{LB} die Konzentration von Elektronen im Leitungsband mit ihrem Diffusionskoeffizienten D_{LB} .

2.4.2 Energetik und Dynamik

Die relativen energetischen Lagen der beteiligten Energie-Niveaus zueinander an den Grenzflächen von Halbleiter, Absorber und Elektrolyt sind von fundamentaler Bedeutung für die Funktion einer Farbstoffsolarzelle. Das entscheidende Energie-Niveau im Halbleiter wird hierbei durch seine Fermi-Energie beschrieben, im Elektrolyten ist das entsprechende Energie-Niveau durch sein Redox-Potenzial gegeben. Für einen isolierten, nicht-entarteten, im Gleichgewicht befindlichen Halbleiter ist seine Fermi-Energie $E_{F,HL}$ gegeben durch

$$E_{F,HL} = E_{LBM} + k_B T \ln \left(\frac{n_{LB}}{N_{LB}} \right) \quad (17)$$

mit der Energie des Leitungsbandminimums E_{LBM} , der Boltzmannkonstanten k_B , der Temperatur T , der Konzentration von Elektronen im Leitungsband n_{LB} und der effektiven Zustandsdichte im Leitungsband N_{LB} . Für einen leicht n-dotierten

Halbleiter, wie an Luft gesintertes TiO_2 , ist das Fermi-Niveau in der oberen Hälfte seiner Bandlücke ΔE_{BL} lokalisiert, welche dem Abstand zwischen Valenzbandmaximum E_{VBM} und Leitungsbandminimum E_{LBM} entspricht. Die Größe der Bandlücke für einen oxidischen, transparenten Halbleiter liegt im Bereich von 3 oder mehr Elektronenvolt, da er ansonsten nicht mehr für das sichtbare Sonnenspektrum transparent ist ($\Delta E_{BL} \geq 3 \text{ eV}$). Die genaue Lage des Fermi-Niveaus eines nicht-isolierten Halbleiters ist dabei abhängig von seiner Dotierung und seiner Umgebung und reagiert empfindlich auf Änderungen an der Halbleiteroberfläche, da durch Veränderungen in direkter Oberflächennähe u.a. elektronische Zustandsdichte und Besetzungsverhältnisse durch eine geänderte Elektronendichte verändert werden. Das Redox-Potenzial, gleichbedeutend mit der Fermi-Energie des Elektrolyten $E_{F,Redox}$ kann vereinfacht mittels der *Nernst-Gleichung* beschrieben werden: [114]

$$E_{F,Redox} = E_{Redox}^0 - k_B T \ln \left(\frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \right) \quad (18)$$

Hierin ist E_{Redox}^0 das Standard-Potenzial des Redox-Paares und c_{Ox} und c_{Red} die Konzentration seiner oxidierten bzw. reduzierten Spezies. Die energetische Lage hier ist hauptsächlich von der Änderung der Konzentrationsverhältnisse abhängig. Die Photospannung einer jeden Solarzelle in einem quasi-stationärem Gleichgewicht ist gegeben durch die Differenz der Fermi-Energien oder auch chemischen Potenziale der Elektronen an den beiden Elektroden (Kontakten). In einer Farbstoffsolarzelle entspricht näherungsweise, unter der Vernachlässigung von Überspannungen an den Kontakten bzw. TCO-Schichten, das Potenzial der Photoelektrode dabei dem Fermi-Niveau im Halbleiter $E_{F,HL}$ und das Potenzial der Gegenelektrode dem Fermi-Niveau $E_{F,Redox}$. Im Gleichgewichtszustand in Dunkelheit müssen die Fermi-Niveaus aller beteiligten Phasen innerhalb einer DSC, die miteinander in Kontakt stehen, identisch sein und dem Fermi-Niveau des Redox-Elektrolyten $E_{F,Redox}$ entsprechen: Es fließt kein Strom. Unter Beleuchtung, bei nicht geschlossenem Stromkreis steigt die Konzentration von durch den Absorber injizierten Elektronen im Halbleiter zu einem Quasi-stationären Wert an, welcher durch die Gleichgewichtslage von Elektronen-Injektion und Rekombination mit dem Elektrolyten und Farbstoffkationen limitiert ist. Diese Elektronenkonzentration im Halbleiter definiert für eine gegebene Farbstoffsolarzelle unter einer bestimmten Beleuchtung das sogenannte „Quasi Fermi-Niveau“ der Elektronen E_{F,e^-} im Halbleiter. Die lichtinduzierte Veränderung der Fermi-Niveaus in einer Farbstoffsolarzelle entspricht hierbei der Leerlaufspannung V_{OC} : [115]

$$V_{OC} = E_{F,e^-} - E_{F,Redox} \quad (19)$$

Der Energieunterschied zwischen $E_{F,Redox}$ und dem Leitungsbandminimum E_{LBM} liegt in der Dunkelheit in der Größenordnung von etwa 1 eV , was sich gut mit der geringen Elektronenkonzentration im Leitungsband n_{LB} von $\sim 10^3 \text{ cm}^{-3}$ deckt. [116] Unter Beleuchtung steigt n_{LB} auf $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Aufgrund der hohen Konzentration des Redox-Paares und einem sich rasch wieder einstellenden Gleichgewichts zwischen oxidierte und reduzierte Spezies ist die Veränderung des Potenzials des Elektrolyten $E_{F,Redox}$ unter Beleuchtung gegenüber der Änderung des Fermi-Niveaus im Halbleiter zu

vernachlässigen. Somit kann die Leerlaufspannung V_{OC} näherungsweise in Abhängigkeit von der geänderten Elektronenkonzentration in der Dunkelheit n_{LB} und unter Beleuchtung n_{LB,e^-} im Halbleiter beschrieben werden: [115]

$$V_{OC} = k_B T \ln \left(\frac{n_{LB,e^-}}{n_{LB}} \right) \quad (20)$$

In *Abbildung 2.3* ist ein vereinfachtes Energiediagramm mit den Fermi-Energien aller beteiligten Phasen unter Beleuchtung gezeigt. Der Übersichtlichkeit und der Vollständigkeit halber sind die Energie-Level des Absorbers hierin für den Grundzustand als HOMO (*engl. für „highest occupied molecular orbital“*), für den ersten elektronisch angeregten Zustand als LUMO (*engl. für „lowest unoccupied molecular orbital“*) und für den kationischen Grundzustand als am tiefsten liegendes SOMO (*engl. für „single occupied molecular orbital“*) mit angedeuteten Schwingungs-Niveaus separiert dargestellt. Dies ist nur eine grobe Näherung für die Beschreibung der energetischen Gleichgewichtslage dieser molekularen Absorberzustände. Eine alternative Beschreibung für die Lage der Fermi-Niveaus von angeregten Molekülen liefert *Memming*, welcher die Niveaus durch die Redox-Potenziale $E^0(D^+/D^*)$ und $E^0(D^+/D)$ beschreibt.² [114] Der Abstand zwischen HOMO und LUMO entspricht der Energie des sogenannten 0-0-Übergangs zwischen den niedrigsten Schwingungs-Niveaus von Grundzustand D und elektronisch angeregtem Zustand D^* .

$$\Delta E_{0-0}(D/D^*) = E_{D,LUMO} - E_{D,HOMO} \quad (21)$$

$\Delta E_{0-0}(D/D^*)$ ist dabei gleich oder geringfügig größer als die optische Bandlücke des Absorbers und kann experimentell in guter Näherung durch stationäre Messungen aus dem Schnittpunkt von Absorbanz- und Fluoreszenz-Spektren in entsprechender Umgebung bestimmt werden. Vereinfacht dargestellt, bedingt der Abstand zwischen HOMO und LUMO die Absorptionsbande und damit Farbigkeit des Absorbers, welche sich dem menschlichen Auge als Komplementärfarbe darstellt. Da der größte Energieanteil des Sonnenlichts im Vis-Bereich liegt (*vgl. Abbildung 2.1(a)*), sollte der Farbstoff in diesem Energiebereich Photonen absorbieren ($\sim 3 \text{ eV} \geq \Delta E_{0-0}(D/D^*) \geq \sim 1,5 \text{ eV}$). Auf der energiereichen Seite des Sonnenspektrums wird das nutzbare Absorptionsvermögen des Farbstoffes durch die Bandlücke des Halbleiters limitiert.

Der lichtinduzierte Elektronentransfer (*vgl. Kapitel 3*) in das Leitungsband des TiO_2 erfolgt vom angeregten Zustand des Farbstoffs. Dieser Prozess läuft im Allgemeinen ultraschnell im Femtosekunden- bis Pikosekunden-Bereich ab und ist sehr stark abhängig von der chemischen Umgebung an der Grenzfläche zwischen Absorber und Halbleiter. Die Elektroneninjektion aus dem Singulett-Zustand des Farbstoffes kann dabei besonders schnell „heiß“ erfolgen, also ohne vorherige Schwingungsrelaxation, oder etwas langsamer erst nach Relaxation in den Schwingungsgrundzustand. [117][118][119] Im Falle eines metallorganischen Farbstoffes kann die Elektroneninjektion auch aus dem Triplett-Zustand nach sogenannten „*Intersystem Crossing*“ erfolgen, welches im Bereich einiger hundert Femtosekunden verläuft.

² Die Darstellung separater MO-Zustände anstelle gekoppelter Redox-Potenziale für den Absorber wird hier bevorzugt, da die Beobachtung der einzelnen Spezies von zentraler Bedeutung innerhalb dieser Arbeit ist.

[120][121] Hier können dann auch Injektionsdynamiken bis in den Nanosekunden-Bereich beobachtet werden. [122]

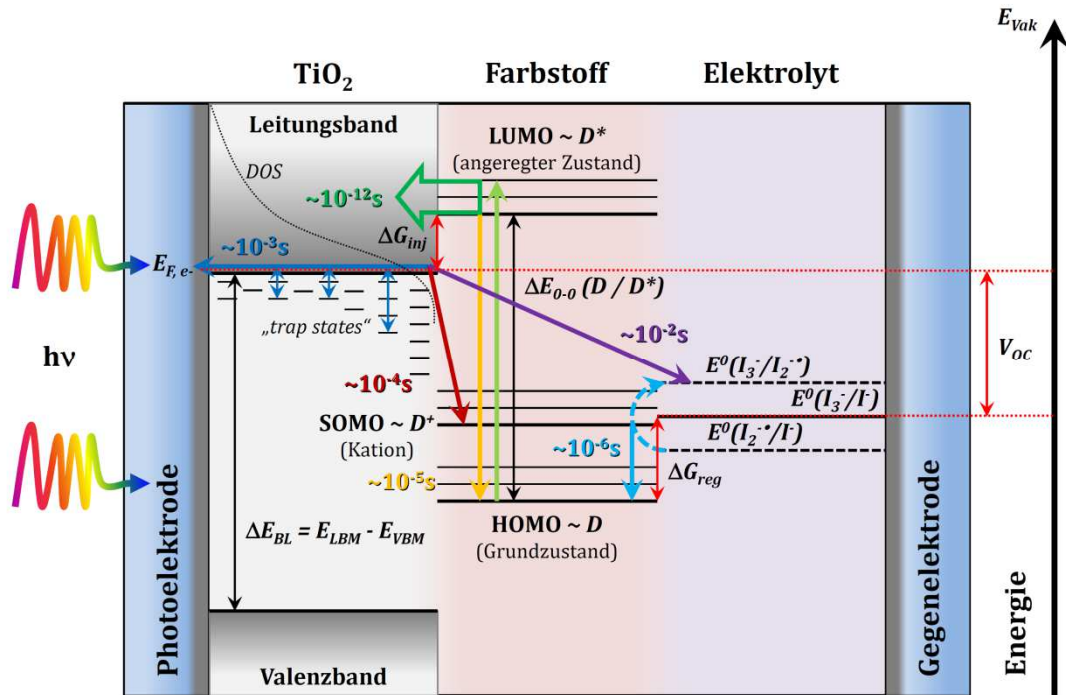


Abbildung 2.3: Vereinfachtes Energiediagramm einer Farbstoffsolarzelle mit schematisch dargestellten Prozessen und deren typische Dynamik: Lichtinduzierte Anregung des Farbstoffes (hell-grün), Elektroneninjektion (dunkel-grün), Elektronentransport (dunkel-blau), Regeneration des Farbstoffkations (hell-blau), Relaxation des angeregten Zustandes (orange), Rekombination mit dem Kation (rot), Rekombination mit dem Elektrolyten (violett).

Neben der elektronischen Ankopplung des Farbstoffes an die Halbleiteroberfläche, welche im Wesentlichen durch den Anker des Farbstoffes vermittelt wird, ist die freie Energie ΔG_{inj} ein wesentliches Maß für die Geschwindigkeit der Injektion, da sie quasi die Triebkraft quantifiziert. Sie stellt den Energieüberschuss zwischen LUMO und dem Leitungsbandminimum nahe dem Fermi-Niveau unter Beleuchtung dar:

$$\Delta G_{inj} = E_{LBM} - E_{D,LUMO} \quad (22)$$

Ist ΔG_{inj} groß, das LUMO also relativ hoch gelegen, erfolgt die Elektroneninjektion in energetisch höhergelegene, leere Leitungsbandzustände des Halbleiters mit einer höheren Zustandsdichte $N(E)$ (engl. „density of states“, DOS) und damit höherer Übergangswahrscheinlichkeit. Dabei sind ΔG_{inj} und die Zustandsdichte $N(E)$ im Leitungsband des Halbleiters indirekt miteinander verknüpft: Mit größer werdender Energie wächst $N(E)$ im Leitungsband in erster Näherung parabelförmig, d.h. $N(E) \approx \sqrt{E}$. [123] Ist ΔG_{inj} klein, das LUMO also relativ niedrig gelegen, muss die Injektion in tiefliegende Leitungsbandzustände des Halbleiters mit reduzierter Zustandsdichte mit geringerer Übergangswahrscheinlichkeit erfolgen. Im Extremfall

liegt der angeregte Zustand des Farbstoffmoleküls unterhalb des LBM und Elektronen können dann nur sehr langsam in lokalisierte „trap states“ injiziert werden. Während die absolute energetische Lage der Absorberzustände durch das molekulare Farbstoffdesign mehr oder weniger fixiert ist und sich effektiv zumeist nur durch eine Veränderung der Moleküleigenschaften auf atomarer Ebene mittels Derivat-Synthese verwirklichen lässt, ist eine Veränderung der Position der Halbleiterzustände insbesondere des Leitungsbandminimums durch Modifikationen der chemischen Umgebung an seiner Oberfläche durchaus möglich und somit ΔG_{inj} bei gegebenen $E_{D,LUMO}$ sensitiv für Änderungen an der Halbleiteroberfläche. Besonders interessant sind hierbei die Einflüsse von pH -Wert an der Oberfläche und Oberflächen-Dipolen, welche durch Absorber und Elektrolyt zwangsweise eingestellt werden. [124] Mittels zugesetzter Oberflächen-Adsorbate und Additive im Elektrolyten macht man sich diese Sensitivität zu Nutze, um die Lage des LBM und damit ΔG_{inj} zu beeinflussen. [125] Der Zusammenhang zwischen pH -Wert und der energetischen Lage der elektronischen Halbleiterzustände ist über die *Nernst-Gleichung* gegeben: [126]

$$\Delta E_{pH} = -0,059 eV \times \Delta pH \quad (23)$$

Dabei ist ΔE_{pH} die Energieänderung der Halbleiterzustände bzgl. des Vakuumlevels durch eine Änderung des pH -Wertes an der Oberfläche. Bei einem hohen pH -Wert (basischer Elektrolyt, bzw. ein Farbstoffanker mit hohem pK_s -Wert) wird das Leitungsband-Minimum nach oben zu einem negativeren Potenzial verschoben. Eine basische Umgebung wirkt nach *Lewis* als Elektronen-Donor (Base = Elektronen-Donor, Säure = Elektronen-Akzeptor). Unter der Annahme, dass sich das Redox-Potenzial des Farbstoffes nicht verändert, kann damit vorausgesagt werden, dass ein hoher pH -Wert aufgrund einer verringerten Zustandsdichte am Leitungsband-Minimum die Elektroneninjektion verlangsamt. Ein niedriger pH -Wert (saurer Elektrolyt, bzw. ein Farbstoffanker mit niedrigen pK_s -Wert) beschleunigt die Injektion aufgrund einer erhöhten Zustandsdichte. Ein durch die Farbstoffe selbst oder durch zusätzliche Adsorbate induzierter Oberflächendipol verschiebt die Niveaus des Halbleiters je nach Polarität. Die absoluten Lagen bzgl. des Vakuumlevels werden durch den Dipol um ΔE_{Dip} geändert, wobei ΔE_{Dip} die Änderung des Oberflächenpotenzials ist und aus der *Poisson-Gleichung* hergeleitet werden kann: [127]

$$\Delta E_{Dip} = \frac{N_{Dip} \mu \cos \theta}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (24)$$

Hierin ist N_{Dip} die Dipol-Oberflächenkonzentration, μ das Dipolmoment, θ der Winkel des Dipols bezüglich der Oberflächennormalen, ϵ_r die Dielektrizitätskonstante und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Dabei wird das Leitungsband-Minimum nach oben zu einem negativeren Potenzial verschoben im Falle eines Dipols, dessen negativer Pol zur Oberfläche hin ausgerichtet ist, also Elektronendichte an den Halbleiter abgibt. Andersherum wird das Leitungsband-Minimum nach unten zu einem positiveren Potenzial verschoben im Falle eines Dipols, der Elektronendichte aus dem Halbleiter abzieht, also dessen negativer Pol von der Oberfläche weg gerichtet ist. Hierbei ist zu beachten, dass sich die tatsächliche elektronische

Bandanpassung zwischen dem Halbleiter und dem Farbstoff aus der Summe aller „schiebenden“ Faktoren i und Komponenten gewichtet nach ihrem Anteil n_i ergibt:

$$\Delta E_{total} = \sum_i n_i \Delta E_{Dip} + \sum_i n_i \Delta E_{pH} \quad (25)$$

In *Abbildung 2.4* ist diese elektronische Bandanpassung zwischen dem LBM des Halbleiters und dem LUMO des Farbstoffes in Abhängigkeit von Oberflächen-Dipolen und pH -Wert an der Halbleiteroberfläche schematisch dargestellt. Im Fall (a) mit einer relativ basischen chemischen Umgebung an der Oberfläche des Halbleiters bzw. einem zur Halbleiteroberfläche hin gerichteten Oberflächendipol resultiert daraus eine ineffizientere Elektroneninjektion mit einer kleinen Injektionsrate k_{inj} bzw. einer langsameren Injektionszeit τ_{inj} , da ΔG_{inj} und damit auch $N(E)$ klein sind. Im entgegengesetzten Fall (b) mit einer relativ sauren chemischen Umgebung an der Oberfläche des Halbleiters bzw. einem Oberflächendipol, der von der Halbleiteroberfläche weg gerichtet ist, folgt aus einem größeren ΔG_{inj} und somit auch $N(E)$ eine effizientere Elektroneninjektion mit hohen Werten für k_{inj} bzw. schnellen Injektionszeiten τ_{inj} . Die Elektroneninjektion vom angeregten Zustand des Absorbers in das Leitungsbandkontinuum des Halbleiters kann als heterogener Elektronentransfer nach der *Marcus-Theorie* beschrieben werden, welche die Thermodynamik und Kinetik direkt miteinander verknüpft und in *Abschnitt 3.2* genauer dargelegt wird.

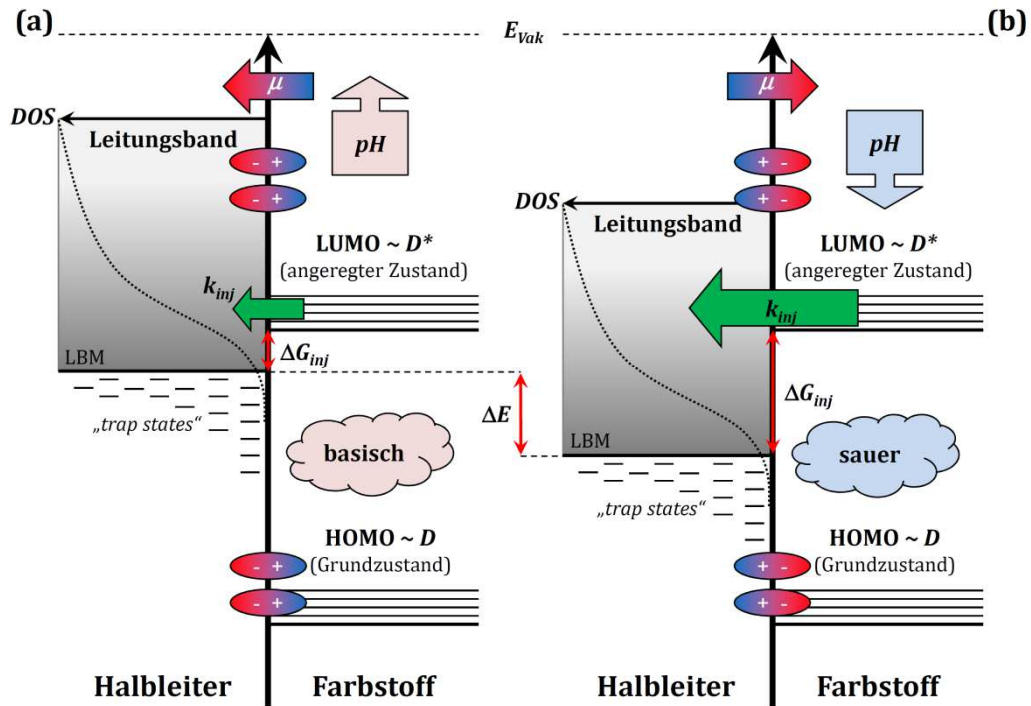
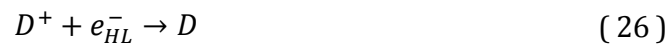


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der elektronischen Bandanpassung zwischen Halbleiter und Farbstoff in Abhängigkeit von Oberflächen-Dipolen und pH -Wert und der daraus resultierenden Injektionsdynamik.

Erfolgt die Injektion aufgrund eines zu geringen ΔG_{inj} nur langsam, wird eine strahlende oder nicht-strahlende Relaxation - abhängig von der Lebenszeit τ des angeregten Zustands des Farbstoffes - in den Grundzustand wahrscheinlicher und die Elektroneninjektion ineffizient (*siehe Gleichung (4)*). Eine hinreichend hohe Lage des LUMOs über dem LBM ist für eine effiziente Elektroneninjektion daher essentiell, wobei andererseits eine zu hohe Lage die maximale Leerlaufspannung limitiert.

Der Grundzustand des Farbstoffes muss auf der anderen Seite energetisch unterhalb des Redox-Potenzials des Elektrolyten liegen, damit die Regeneration effizient bzw. freiwillig verlaufen kann. D.h. ΔG_{reg} - die Energiedifferenz zwischen dem Schwingungsgrundzustand des HOMOs und dem Redox-Potenzial des Elektrolyten und damit die Triebkraft für die Regeneration - muss hinreichend negativ ausfallen, da ansonsten keine Regeneration des Farbstoffes erfolgen kann. Das nutzbare Absorptionsvermögen des Farbstoffes auf der energiearmen Seite des Sonnenspektrums wird bei gewährleisteter Elektroneninjektion durch den Elektrolyten limitiert, da die Absorptionsbande des Farbstoffes eine gewisse Energie nicht unterschreiten darf, um gleichzeitig noch eine Regeneration zu ermöglichen. Damit sind die Energien ΔG_{inj} und ΔG_{reg} korreliert mit den Zellparametern V_{OC} und I_{SC} : Reduzierte Energien führen zu einer erhöhten Leerlaufspannung bei gleichzeitig vermindertem Kurzschlussstrom, da aufgrund einer verminderten Triebkraft weniger Ladungsträger erzeugt bzw. regeneriert werden. Andersherum steigt der Kurzschlussstrom für große Energien bei gleichzeitig limitierter Leerlaufspannung an.

Da die Regeneration des Kations unter Verwendung des Iodid/Triiodid Redox-Paares mehrstufig über die radikalische I_2^- -Spezies erfolgt, [96] sind die Einzelpotenziale $E^0(I_3^-/I_2^-)$ und $E^0(I_2^-/I^-)$ für eine genauere Darstellung mit in *Abbildung 2.3* eingezeichnet, in deren Schwerpunkt das gesamte Redox-Potenzial $E^0(I_3^-/I^-)$ liegt. Erfolgt die Regeneration aufgrund eines zu wenig negativen ΔG_{reg} nur langsam, wird eine Ladungsträger-Rekombination von einem photoinjizierten Elektron mit einem Kation (SOMO) wahrscheinlich:



Ein anderer Verlustmechanismus ist in Farbstoffsolarzellen allerdings prominenter als die Rekombination mit einem Absorberkation, nicht zuletzt aufgrund einer höheren Konzentration von Rekombinationszentren: Die Rekombination von photoinjizierten Elektronen mit „Löchern“ im Elektrolyten, genauer gesagt mit einem Triiodidion:



Die für den effizienten „Lochtransport“ im Elektrolyten förderliche hohe Triiodid-Konzentration erhöht damit im Umkehrschluss die Rekombination mit photoinjizierten Elektronen im Halbleiter, besonders im Falle eines ineffektiven Elektronenabtransportes innerhalb des Halbleiters (*vergleiche Gleichung (10)*). [128] Ein wichtiges Maß für die Effektivität des Elektronentransports im mesoporösen TiO_2 , welches direkt mit dem Diffusionskoeffizienten der photo-injizierten Elektronen in Verbindung steht (*siehe Gleichung (16)*), ist die Dichte der sogenannten „trap-states“, in welche die Elektronen fallen, und deren energetische Lage (Tiefe). [129] Dabei kann

die Energieverteilung dieser Elektronenfallen $g(E_{tr})$ mittels einer Exponentialfunktion beschrieben werden, welche sich auch gut mit experimentell gefundenen Daten deckt: [130]

$$g(E_{tr}) = \frac{N_{tr}}{k_B T} e^{-\left(\frac{E_{LBM} - E_{tr}}{k_B T}\right)} \quad (28)$$

Hierin stellt N_{tr} die Gesamtdichte der Elektronenfallen dar, E_{LBM} und E_{tr} beschreiben die Energien von Leitungsbandminimum bzw. der jeweiligen, vergleichbaren „Fallen“.

Für ein effektives Zusammenspiel aller Komponenten können die einzelnen Parameter nur innerhalb sehr eng gesteckter Grenzen variiert werden, ohne damit erforderliche Prozesse zu verlangsamen oder gar zum Erliegen zu bringen, oder andererseits Verlustmechanismen überproportional zu begünstigen. Dabei stehen die Prozesse, die innerhalb einer DSC ablaufen in einem direkten, dynamischen Wettbewerb zueinander. Für einen effizienten Betrieb müssen daher stets folgende Verhältnisse gewahrt bleiben:

- Die Elektroneninjektion vom photo-angeregten Absorber in den Halbleiter muss schneller verlaufen als die Relaxation des angeregten Absorbers in seinen Grundzustand.
- Die Regeneration des Absorber-Kations durch den Elektrolyten muss schneller verlaufen als seine Rekombination mit einem photoinjizierten Elektron aus dem Halbleiter.
- Der Abtransport der photoinjizierten Elektronen innerhalb des Halbleiters zum Kontakt muss schneller verlaufen als ihre Rekombination mit dem Elektrolyten.

3 Elektronentransfer

Es ist durchaus sinnvoll, zunächst den homogenen Elektronentransfer in einem weniger komplexen 2-Niveausystem mit lokalisierten Donor- (D) und Akzeptorzuständen (A) zu betrachten, bevor auf den heterogenen Elektronentransfer (HET) eingegangen wird, welcher seinerseits den zentralen Prozess in Hybrid-Solarzellen darstellt. [131][132][133] Die theoretischen Grundlagen dazu liefert die *Marcus-Theorie*, welche thermodynamische und kinetische Größen direkt miteinander verknüpft. Für deren Entwicklung erhielt *R. A. Marcus* 1992 den Nobelpreis für Chemie. [134]

3.1 Homogener Elektronentransfer

Der homogene Elektronentransfer $DA \xrightarrow{k_{ET}} D^+A^-$ erfolgt mit einer Geschwindigkeitskonstanten k_{ET} vom Eduktzustand DA in einen Produktzustand D^+A^- . Der Elektronentransfer wird dabei anhand verschiedener Aktivierungsmechanismen in thermische, optische und lichtinduzierte Elektronentransfer-Prozesse eingeordnet, deren Charakteristika in *Abbildung 3.1* gezeigt werden. Die abgebildeten Potenzialkurven stellen Schnitte entlang einer möglichen Reaktionskoordinate durch die von den Kern-Kern-Koordinaten von Donor D und Akzeptor A aufgespannte Energiehyperfläche dar.

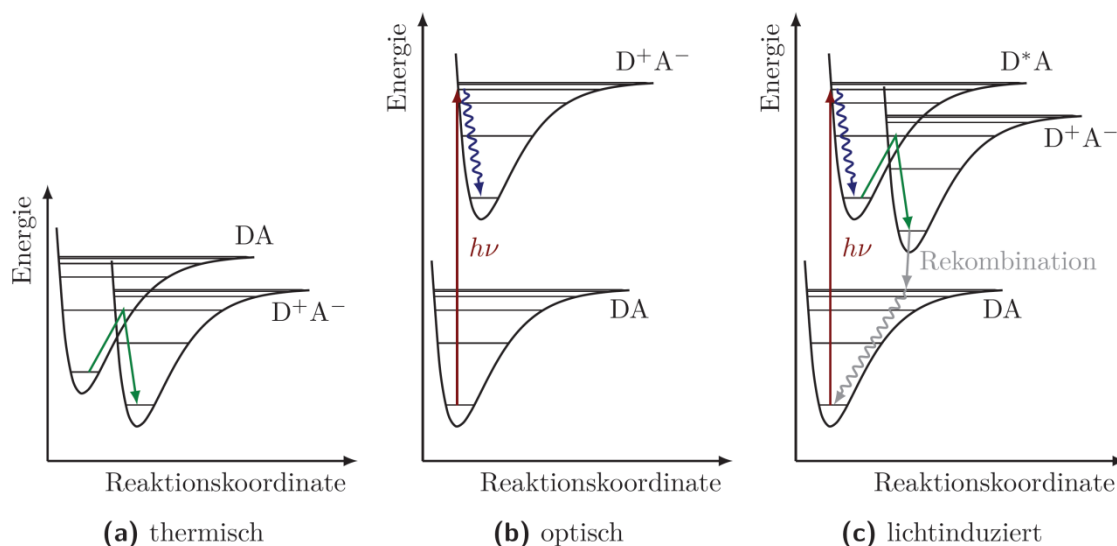


Abbildung 3.1: Aktivierungsmechanismen von Elektronentransferprozessen.

Hier werden Morsepotentiale als anharmonische Potenzialkurven gezeigt, in nachfolgenden Abbildungen werden die Potentiale vereinfachend in harmonischer Näherung als Parabeln dargestellt. *Abbildung 3.1(a)* zeigt den thermisch aktivierten Elektronentransfer, der über eine Aktivierungsbarriere und einen Übergangszustand

in das Grundzustandspotential des Donor-Akzeptor-Komplexes verläuft. Dieser Mechanismus ist beispielsweise typisch für Redoxreaktionen. Beim optisch aktivierten Elektronentransfer, schematisch in *Abbildung 3.1(b)* dargestellt, wird das Elektron aus dem Grundzustand in ein höheres Schwingungsniveau des Produktkomplexes D^+A^- angeregt und relaxiert daraus in die Gleichgewichtskonfiguration, gleichbedeutend mit dem niedrigsten Schwingungsniveau dieses Zustandes. Gleichfalls mit der Absorption eines Photons beginnt der in *Abbildung 3.1(c)* illustrierte lichtinduzierte Elektronentransfer-Prozess. Aber erst nach dem Durchlaufen eines elektronisch angeregten Zustands D^*A erfolgt die tatsächliche Ladungstrennung. Die Rückkehr in den Grundzustand DA wird als Ladungsrekombination bezeichnet. Der für die Farbstoffsolarzelle relevante Mechanismus ist der lichtinduzierte Elektronentransfer.

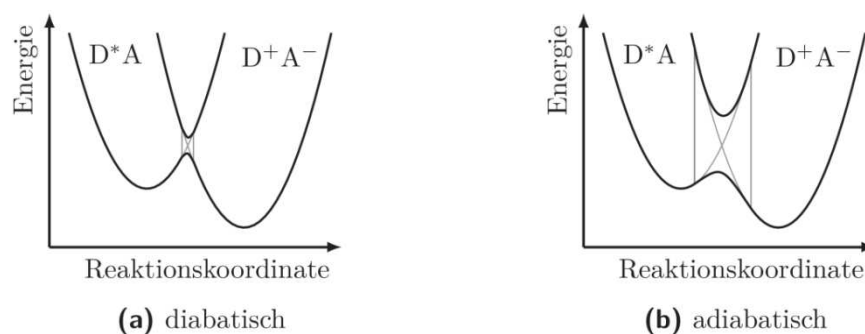


Abbildung 3.2: Wechselwirkungen zwischen den Potenzialkurven von Edukt- und Produktkomplex: Schwach (diabatisch, a) und stark (adiabatisch, b) vermiedene Kreuzung der Potenzialkurven.

Wie zu erkennen ist, kreuzen sich die Potenzialflächen von angeregtem Zustand und Produktzustand, wenn die Energie der Kernkonfigurationen von Edukt- und Produktkomplex identisch ist. Dabei wird zwischen schwacher (diabatischer) und starker (adiabatischer) Wechselwirkung von Donor und Akzeptor am Kreuzungspunkt unterschieden. Beim diabatischen Elektronentransfer wird die Kreuzung nur schwach vermieden und die Potenzialkurven spalten nur wenig auf, dieser Fall ist in *Abbildung 3.2(a)* dargestellt. Im Fall des adiabatischen Elektronentransfers führt die starke Wechselwirkung hingegen zur Entkopplung der unteren und oberen Kurvenzweige, wie schematisch in *Abbildung 3.2(b)* gezeigt ist. In *Abbildung 3.3* werden, entlang einer generalisierten Reaktionskoordinate des Donor-Akzeptor-Komplexes, die Edukt- und Produktzustände mittels parabolischer Potenzialflächen dargestellt und die nachfolgend verwendeten energetischen Größen verdeutlicht.

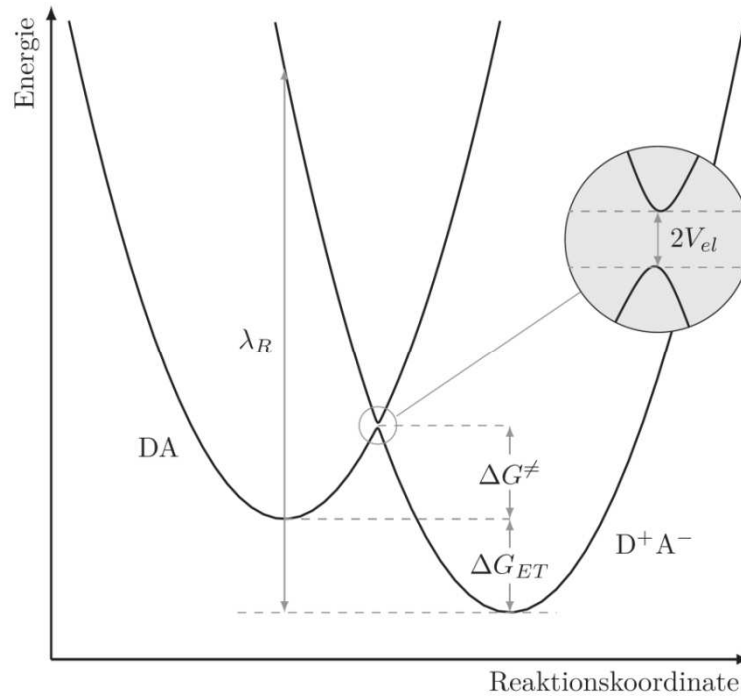


Abbildung 3.3: Homogener Elektronentransfer nach Marcus. DA bezeichnet den Eduktkomplex, D^+A^- den Produktkomplex, λ_R ist die Reorganisationsenergie, ΔG_{ET} die Freie Reaktionsenthalpie, ΔG^\ddagger die freie Aktivierungsenthalpie und V_{el} die elektronische Kopplung.

Die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} für den Übergang vom Eduktzustand DA in den Produktzustand D^+A^- ist mit der Umlauffrequenz ν_0 der Kerne zur Bildung des Übergangszustandes, der gemittelten Übergangswahrscheinlichkeit κ_{el} des Elektronentransfers beim Passieren der Kreuzungsregion und dem Quotienten aus Freier Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger und Boltzmannkonstante k_B sowie der Temperatur T über die Gleichung

$$k_{ET} = \nu_0 \kappa_{el} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}} \quad (29)$$

bestimmt. Es gilt $\kappa_{el} \approx 1$ für die Übergangswahrscheinlichkeit für den adiabatischen Fall starker Wechselwirkungen, sodass sich die obere Gleichung zu

$$k_{ET} = \nu_0 e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}} \quad (30)$$

Vereinfacht werden kann. Bei diabatischen Elektronentransferprozessen hingegen ist die Übergangswahrscheinlichkeit $\kappa_{el} \ll 1$. Man kann hier ν_0 und κ_{el} zu ν_{el} zusammenfassen, der Übergangsfrequenz des Elektrons im aktivierten Komplex, und erhält so die Gleichung

$$k_{ET} = \nu_{el} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}} \quad (31)$$

in der ν_{el} durch

$$\nu_{el} = \frac{V_{el}^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda_R k_B T}} \quad (32)$$

gegeben ist. [135][136][137] Darin bedeuteten λ_R die Reorganisationsenergie zur Einstellung der neuen Gleichgewichtslagen der Kernkoordinaten und eventueller Umordnung umgebender Moleküle wie beispielsweise Lösungsmittelmoleküle, V_{el} die elektronische Kopplung von Edukt- und Produktpotential und \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum. Der durch *R. A. Marcus* hergeleitete Zusammenhang, ist der zwischen Freier Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger und Freier Reaktionsenthalpie ΔG_{ET} bestehende:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda_R}{4} \left(1 + \frac{\Delta G_{ET}}{\lambda_R} \right)^2 = \frac{(\Delta G_{ET} + \lambda_R)^2}{4\lambda_R} \quad (33)$$

Damit kann die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} in Abhängigkeit von Freier Reaktionsenthalpie ΔG_{ET} und Reorganisationsenergie λ_R ermittelt werden. Unter Verwendung der Gleichungen (31), (32) und (33) ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante:

$$k_{ET} = \frac{V_{el}^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda_R k_B T}} e^{-\frac{(\Delta G_{ET} + \lambda_R)^2}{4\lambda_R k_B T}} \quad (34)$$

Diese Formel zeigt, dass $\ln(k_{ET})$ mit zunehmend negativer Reaktionsenthalpie ΔG_{ET} steigt und die maximale Elektronentransferrate für $\Delta G_{ET} = -\lambda_R$ erreicht ist. Als Konsequenz daraus ergeben sich überraschenderweise für noch stärker negative Reaktionsenthalpien wieder sinkende Reaktionsgeschwindigkeiten – sogenannte „Marcus-invertierte“ Reaktionen.

3.2 Heterogener Elektronentransfer

Die elektronische Kopplung V_{el} ist im diabatischen Fall klein und die Übergangswahrscheinlichkeit kann störungstheoretisch nach „*Fermis Goldenen Regel*“ bestimmt werden. [138] Somit kann Gleichung (31) umgeformt zu:

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{el}|^2 FCWD \quad (35)$$

Darin bedeutet *FCWD* die Franck-Condon-gewichtete Zustandsdichte (*engl. Franck-Condon-weighted density of states*). Diese stellt klassisch eine Integration über die Überlappung isoenergetischer vibronischer Wellenfunktionen von Edukt- und Produktzustand dar und beschreibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit der Kreuzungspunkt durch thermische Aktivierung erreicht werden kann. Dies kann mit folgender Formel dargestellt werden:

$$FCWD \propto e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}} \quad (36)$$

Betrachtet man jetzt den lichtinduzierten heterogenen Elektronentransfer von einem molekularen Donor D in das Leitungsband eines Halbleiters, steht für diesen nun ein Kontinuum an Leitungsbandzuständen als Akzeptor A zur Verfügung. Für ein gegebenes vibronisches Donorniveau findet sich aufgrund der hohen Zustandsdichte von Leitungsbandzuständen immer ein resonantes Akzeptorniveau im Halbleiter, wenn das Donorniveau ausreichend hoch über der Leitungsbandkante liegt. Wenn die Energiedifferenz zwischen angeregtem Donorniveau D^*A und unterstem Niveau des Halbleiterleitungsbandes größer als die Reorganisationsenergie λ_R ist, kann die elektronische Kopplung von Donor und Akzeptor unabhängig von der Kernkonfiguration erfolgen, da die Reaktion unabhängig von der thermischen Fluktuation des Donor-Akzeptorkomplexes und seiner Umgebung wird und die Reaktionsgeschwindigkeit ausschließlich durch die elektronische Kopplung bestimmt wird. Das heißt, dass für ein gegebenes vibronisches Donorniveau D^*A ein Quasikontinuum von Produktzuständen D^+A^- existiert, wie in *Abbildung 3.4* veranschaulicht. Dieser Fall wird auch als *engl. „wide band limit“* bezeichnet. [139]

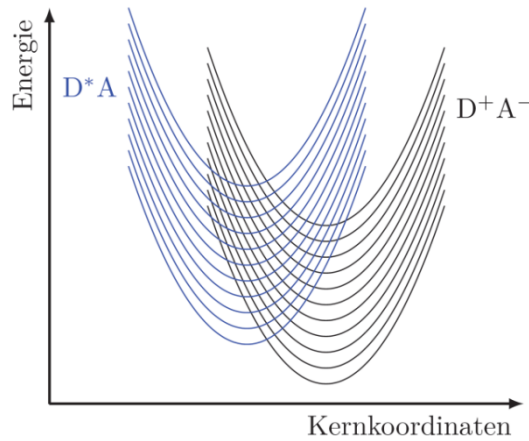


Abbildung 3.4: Heterogener Elektronentransfer: Angeregte Donorzustände D^*A und Produktzustände D^+A^- , veranschaulicht jeweils als Quasikontinuum durch Ankopplung an den Halbleiter. Schwingungsniveaus sind nicht mit dargestellt.

Die vorher beschriebene Franck-Condon-gewichtete Zustandsdichte $FCWD$ summiert sich dabei zu Eins auf. Mit der ausschließlichen Abhängigkeit passender Übergänge von der elektronischen Kopplung V_{el} an den Halbleiter kann der Ladungstransfer ultraschnell – im Femtosekundenbereich – ablaufen. Für den Fall der diabatischen elektronischen Kopplung kann die klassische *Marcus-Theorie* auf den heterogenen Elektronentransfer erweitert und als Summe der Elektronentransferreaktionen für alle möglichen Akzeptorzustände beschrieben werden: [140]

$$k_{inj} \propto \int V_{el}^2 \left(1 - f(E, E_f)\right) g(E) e^{-\frac{(E^* - E + \lambda_R)^2}{4\lambda_R k_B T}} dE \quad (37)$$

wobei $k_{inj} = \tau_{inj}^{-1}$ die Geschwindigkeitskonstante der Elektroneninjektion in den Halbleiter, V_{el} wiederum die elektronische Kopplung zwischen dem angeregten Zustand des molekularen Donors und jedem Leitungsbandzustand des Halbleiters (diese können als zustandsunabhängig vorausgesetzt werden) und E^* die potentielle Energie des angeregten Zustands des Donors sind. E ist die potentielle Energie der Leitungsbandzustände, $g(E)$ die normierte Zustandsdichte des Leitungsbandes, $f(E, E_f)$ ist der Fermibesetzungsfaktor, der die Tatsache miteinbezieht, dass die Elektroneninjektion nur in unbesetzte Zustände erfolgen kann. Hieraus ist jetzt ersichtlich, dass die relative energetische Lage des molekularen Donorniveaus zum Leitungsband des Halbleiters bzw. dem Quasikontinuum von Akzeptorzuständen einen wesentlichen Einfluss auf die Dynamik des Heterogenen Elektronentransfersprozesses hat.

4 Förster-Resonanzenergietransfer (FRET)

Eine alternative Möglichkeit, mit welcher ein angeregtes Molekül in den Grundzustand zurückkehren kann, anstatt selbst strahlend oder nicht-strahlend (thermisch) zu relaxieren, besteht in der Übertragung seiner Anregungsenergie auf ein anderes Molekül in unmittelbarer Nachbarschaft. Dieser Prozess des Energietransfers spielt beispielsweise eine wichtige Rolle bei Photosynthesystemen. [141] Der Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) beschreibt diese Art der Energieübertragung von einem angeregten, als Donor fungierenden Molekül auf ein zweites Molekül als Akzeptor. Es handelt sich dabei um eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Transferpartnern. Der Transfer kann im sichtbaren Spektralbereich auch zwischen zwei Farbstoffen, die als Moleküle, Komplexe oder Nanopartikel vorliegen, beobachtet werden, wobei der angeregte Donor D^* eine Oszillation im Akzeptor A induziert. Dieser Energietransfer erfolgt strahlungslos, d.h., dass weder Emission noch Absorption von Photonen erfolgt. [142][143] Dies ist schematisch in *Abbildung 4.1* wiedergegeben. In der Regel tritt der Förster-Resonanzenergietransfer als Singulett-Singulett-Transfer auf, d.h. dass die elektronischen Übergänge sowohl im Akzeptor- als auch im Donor-Molekül unter Spin-Erhalt erfolgen. Das FRET-Prinzip kann man sich somit zunutze machen, um zwei Chromophore zu einem Donor-Akzeptor-System zu koppeln und damit elegant die Absorptionseigenschaften zu kombinieren und die Gesamtabsorption zu steigern. Ein solches FRET-basiertes Modellabsorbersystem wird in *Kapitel 9* vorgestellt.

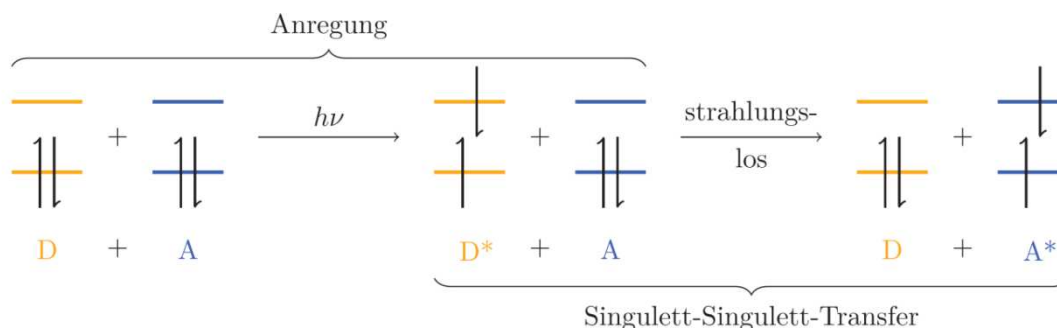


Abbildung 4.1: Photochemische Anregung des Donors D und strahlungsloser Förster-Resonanzenergietransfer auf den Akzeptor A .

Dabei erfolgt der Energietransfer ausschließlich von einem Donor, der bei niedrigeren Wellenlängen absorbiert, auf den langwelliger absorbierenden Akzeptor. Für die Resonanzenergieübertragung zwischen Donor- und Akzeptormolekül müssen das Emissions (Fluoreszenz)-spektrum des Donors und das Absorptionsspektrum des Akzeptors möglichst quantitativ überlappen, d.h. dass die Transferrate k_{ET} steigt für ein großes Überlappungsintegral J , gemäß:

$$k_{ET}, R_0^6 \propto J \int f_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (38)$$

Mit dem Förster-Radius R_0^6 (siehe weiter unten in diesem Kapitel), der Wellenlänge λ , der normierten Strahlungsintensität des Donors $f_D(\lambda)$ und dem Extinktionskoeffizienten des Akzeptors $\epsilon_A(\lambda)$, wie es schematisch in *Abbildung 4.2* gezeigt ist. Für eine effiziente Energieübertragung ist also eine Rotverschiebung des Akzeptor-Absorptionsspektrums gegenüber dem des Donor-Absorptionsspektrums notwendig.

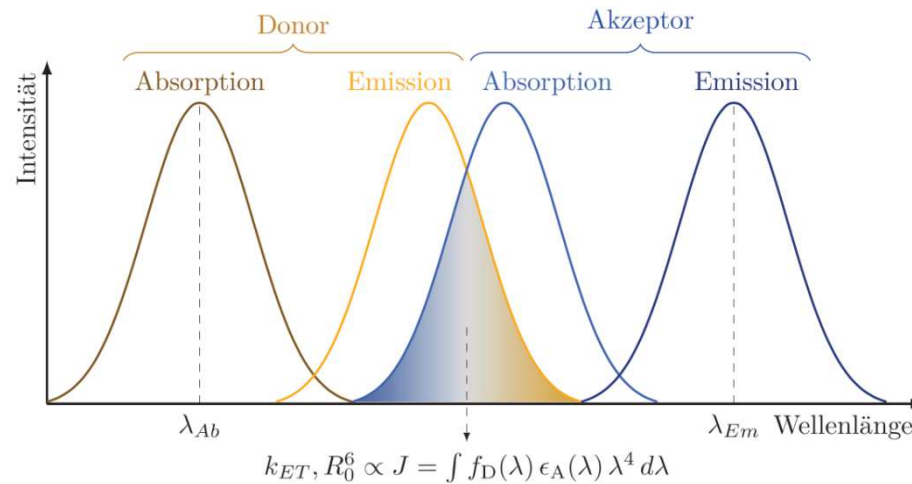


Abbildung 4.2: Schematische Überlagerung des Donor-Emissions- und Akzeptor-Absorptionsspektrums mit Hervorhebung des Überlappungsintegrals.

In einem 1:1-Gemisch von Donor und Akzeptor kann man den Förster-Resonanzenergietransfer in Lösung indirekt durch Auslöschung des Fluoreszenzspektrums des Donors beobachten. Ein einfacher Resorptionsprozess würde nicht zu einer totalen Auslöschung der Fluoreszenzquantenausbeute führen. Einen Vergleich mit weiteren Möglichkeiten der Energieübertragung führt *Tabelle 4.1* auf. Für ein elektronisches System ist der Resonanzenergietransfer ein vergleichbar langlebiger Transferprozess auf einer Pikosekundenzeitskala.

Tabelle 4.1: Charakteristische Eigenschaften verschiedener Energietransfermechanismen. [143]

	FRET	Reabsorption	Komplexbildung	Stoß
Volumen-abhängigkeit	keine	ansteigend	keine	keine
Viskositäts-abhängigkeit	keine	keine	keine	abfallend
Donorlebensdauer	abfallend	gleichbleibend	gleichbleibend	abfallend
Donorfluoreszenz-spektrum	gleichbleibend	veränderlich	gleichbleibend	gleichbleibend
Absorptions-spektrum	gleichbleibend	gleichbleibend	veränderlich	gleichbleibend

Den Förster-Resonanzenergietransfer kann man energetisch vereinfacht in einem Jablonski-Diagramm wie in *Abbildung 4.3* darstellen, in welchem gezeigt wird, dass der

Donor in einen höheren Schwingungszustand seines ersten elektronisch angeregten Zustandes angeregt wird und von dort in einen niedrigeren Schwingungszustand des gleichen elektronisch angeregten Zustandes relaxiert. Wenn nun die Energiedifferenz einer Rückkehr in den Grundzustand genau mit der eines Absorptionsüberganges in einem nahegelegenen Akzeptormolekül übereinstimmt, können beide Prozesse simultan auftreten und eine strahlungslose Anregung des Akzeptormoleküls findet statt.

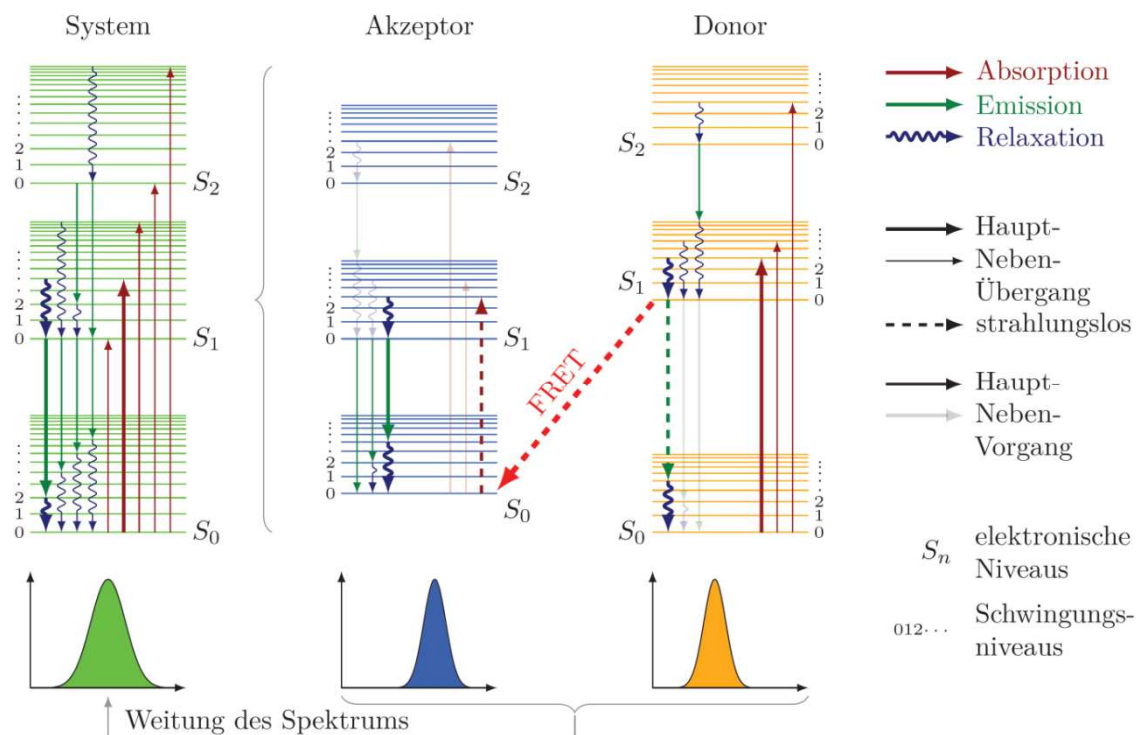


Abbildung 4.3: Jablonski-Diagramm mit elektronischen und vibronischen Übergängen eines molekularen Absorbers mit eingezeichnetem Förster-Resonanzenergietransfer (FRET).³

Obwohl die Ausgangsbedingungen für einen FRET und die Reabsorption der Donorfluoreszenz die gleichen sind, findet ersterer statt, bevor die Fluoreszenz des Donors auftritt, falls alle Bedingungen für einen effizienten Förster-Resonanzenergietransfer erfüllt werden, da dieser dann auf einer kürzeren Zeitskala abläuft. Die Effizienz η_{FRET} , mit welcher der Dipol-Dipol-Energietransfer zwischen Donor und Akzeptor erfolgt, kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\eta_{FRET} = \frac{k_{ET}}{k_{ET} + k_D + \sum k_i} \quad (39)$$

Hierbei sind k_{ET} die FRET-Transferrate, k_D die Rate für Strahlungsemission des Donors und $\sum k_i$ alle anderen strahlungsfreien Relaxationsraten.

³ Die *Abbildung 4.3* wurde im Rahmen dieser Studie bereits in der Diplomarbeit von *Inara Thomas* an der FU Berlin im FB Chemie mit dem Titel „Ladungsträgerdynamik von organisch/anorganischen Hybridstrukturen“ veröffentlicht und übernommen.

Neben der Relation zwischen Donor-Fluoreszenzspektrum und Akzeptor-Absorptionsspektrum stellt der Abstand des Donor-Akzeptor-Paars, der sogenannte Förster-Radius, einen überproportional wichtigen Parameter für die FRET-Transferrate dar. Dieser Zusammenhang wird verdeutlicht durch:

$$k_{ET} = k_D \frac{R_0^6}{r^6} = \frac{R_0^6}{\tau_D r^6} \quad (40)$$

Mit dem Förster-Radius R_0 , dem Abstand, bei welchem 50% der Energie übertragen wird, in der sechsten Potenz, dem realen Abstand r des Donor-Akzeptor-Paars und der Strahlungsemissionsrate des Donors k_D bzw. dessen Verweildauer τ_D im angeregten Zustand. Die Gleichungen (39) und (40) können vereinfachend zusammengefasst werden zu: [144]

$$\eta_{FRET} = \frac{R_0^6}{(R_0^6 + r^6)} \quad (41)$$

Gleichung (41) zeigt direkt die starke Abhängigkeit der Energietransfer-Effizienz vom Abstand zwischen Donor und Akzeptor. Der Förster-Radius R_0 selbst ist systemspezifisch und kann aus den spektralen Eigenschaften der Moleküle wie folgt ermittelt werden: [143]

$$R_0 = \left(8,79 \times 10^{17} \kappa^2 n^{-4} \Phi_D \int f_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right)^{1/6} [nm] \quad (42)$$

worin n der Brechungsindex, κ^2 der Dipolorientierungsfaktor und Φ_D die Donor-Fluoreszenzquantenausbeute in Abwesenheit des Akzeptors sind. Das normierte Donor-Emissionsspektrum ist wiederum mit $f_D(\lambda)$ bezeichnet und $\epsilon_A(\lambda)$ ist abermals der molare Extinktionskoeffizient des Akzeptors und λ selbsterklärend die Wellenlänge. Typische Förster-Radien liegen im Bereich von einigen Ångström bis hin zu wenigen Nanometern, wie in *Abbildung 4.4(a)* skizziert.

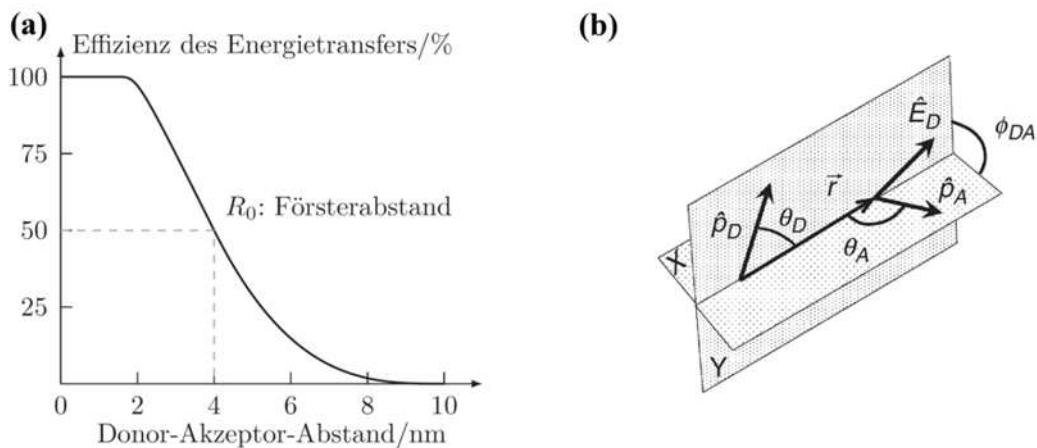


Abbildung 4.4: Abhängigkeit der FRET-Transfereffizienz vom Försterabstand (a) und der Dipolorientierung (b). [145]

Für einen effizienten Energietransfer sollten Donor und Akzeptor möglichst parallele elektronische Schwingungsebenen haben. Der Dipolorientierungsfaktor κ^2 ist dabei ein Maß, inwiefern die geometrischen Voraussetzungen eines gegebenen Donor-Akzeptor-Paars in die Transferrate eingehen, was in *Abbildung 4.4(b)* veranschaulicht ist: [145]

$$k_{ET}, R_0^6 \propto \kappa^2 = \left(2 \cos \theta_D \hat{r}_{DA} \times \hat{p}_A + \sin \theta_D \hat{\theta}_D \times \hat{p}_A \right)^2 \quad (43)$$

\vec{r} ist der Abstand zwischen den beiden Dipolursprüngen und \hat{r}_{DA} der Einheitsvektor vom Donor zum Akzeptor. \hat{p}_D und \hat{p}_A beschreiben die Dipolorientierungen in den Ebenen X und Y , welche sich im Winkel ϕ_{DA} schneiden, von Donor und Akzeptor als Einheitsvektoren, θ_D ist der Winkel zwischen \hat{p}_D und \hat{r}_{DA} , entsprechend ist θ_A der Winkel zwischen \hat{p}_A und \hat{r}_{DA} . $\hat{\theta}_D$ ist der Einheitsvektor, der zum Ende des Vektors \hat{r}_{DA} zeigt. Was Donor und Akzeptor anbelangt, ist κ^2 selbstverständlich symmetrisch, und kann entsprechend aus der entgegengesetzten Blickrichtung definiert werden, wie es hier in *Gleichung (43)* dargestellt ist.

κ^2 kann Werte zwischen 0 und 4 annehmen, wobei der Wert 0 bei Orthogonalität der Dipole und der Wert 1 bei parallel und der Wert 4 bei kollinear angeordneten Dipolen erreicht wird. Für frei bewegliche Farbstoffe, beispielsweise bei Untersuchung von Prozessen in Lösung, wird κ^2 näherungsweise $\frac{2}{3}$. Sind hingegen Donor- und Akzeptormolekül fixiert relativ zueinander, so kann κ^2 von diesem Wert abweichen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass drei Faktoren maßgeblich sind für ein Donor-Akzeptor-System mit effizientem Förster-Resonanzenergietransfer:

- Das Absorptionsspektrum des Akzeptors muss mit dem Emissionsspektrum des Donors möglichst quantitativ überlappen.
- Der Abstand zwischen Donor und Akzeptor darf sich nur innerhalb geringer Grenzen um den Förster-Radius bewegen und sollte maximal nur wenige Nanometer betragen.
- Die Schwingungsebenen des Donors müssen möglichst parallel zu denen des Akzeptors liegen, d.h. die Dipolvektoren sollten im Idealfall kollinear zueinander sein.

5 Analysemethoden

Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Studie eingesetzten Analysemethoden benannt und ihre Funktionsweise beschrieben. Es werden spezielle Messaufbauten beschrieben, sofern es sich nicht um unverändert eingesetzte, kommerzielle Geräte handelt. Die Messabläufe werden detailliert erklärt, Probleme und Anforderungen an die Proben dargestellt und Verknüpfungen zwischen den Methoden und den zu beobachtenden Prozessen bzw. den zu bestimmenden Größen werden dargelegt. Dabei liegt der Schwerpunkt auf den fortwährend eingesetzten stationären und zeitaufgelösten spektroskopischen Methoden, in denen im Wesentlichen Licht verschiedener Spektralbereiche die direkte Observable darstellt. Auf die elementaren Eigenschaften von Licht und auf die allgemeinen Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung mit Materie soll an dieser Stelle nicht explizit eingegangen werden, da diese in diversen naturwissenschaftlichen Standardwerken beschrieben werden und als bekannt vorausgesetzt werden. Die Ergebnisse und Interpretationen dieser Messungen werden dann in *Kapiteln 7 - 9* dargestellt und diskutiert, sofern sie nicht direkt oder ausschließlich mit der Probenpräparation in *Kapitel 6* in Verbindung stehen.

5.1 UV/Vis- & Fluoreszenz-Spektroskopie

Die beiden hier kurz beschriebenen stationären Methoden und deren Hintergrund stellen die Grundlage für die weiter unten erläuterten zeitaufgelösten Methoden (*fs-TA*, *PIA* und *TRPL*) dar, welche im selben Spektralbereich arbeiten. Die detaillierten Grundlagen können diversen Standardwerken entnommen werden, die hier folgenden relevanten Zusammenhänge wurden hauptsächlich aus den Lehrbüchern von *Schwedt*, *Schmidt* und *Becker* zusammengestellt, [146][147][148] und die beschriebenen Prozesse werden in *Abbildung 4.3* illustriert.

Sowohl die stationäre UV/Vis- als auch die stationäre Fluoreszenz-Spektroskopie sind Messmethoden mit vergleichsweise geringem apparativem Aufwand. Auch der naturwissenschaftliche Hintergrund und die zugrundeliegenden Prozesse lassen sich vergleichsweise einfach mit den Observablen in Übereinstimmung bringen, da beide Methoden einen Spektralbereich abdecken, für den zum Großteil auch das menschliche Auge empfindlich ist. So betrachtet die UV/Vis-Spektroskopie elektronische Übergangswahrscheinlichkeiten eines Systems aus seinem elektronischen Grundzustand in höher angeregte Zustände, während die Fluoreszenz-Spektroskopie die (strahlenden) Übergangswahrscheinlichkeiten aus diesen elektronisch angeregten Zuständen zurück in den Grundzustand des Systems betrachtet, wobei diese Übergänge mit Schwingungsprogressionen gekoppelt sein können und außerdem aufgrund von thermischen Effekten und Wechselwirkungen mit der Umgebung selten „scharf“ erscheinen. Auf spezielle Auswahlregeln für Elektronenübergänge und Übergangsdipolmomente wird an dieser Stelle nicht weiter eingegangen, da sie den Rahmen dieser Arbeit sprengen würden. Auf die Kopplung von elektronischen Übergängen mit Molekül-Schwingungen nach dem *Franck-Condon-*

Prinzip wird kurz in *Abschnitt 3.2* eingegangen. Da die elektronischen Übergänge einzelner (farbiger) Moleküle in diesem Energiebereich liegen, werden sie auch als „Molekülspektroskopie“ bezeichnet. Beide Methoden wurden hier angewandt, um die Farbstoffe sowohl in Lösung, als auch adsorbiert auf den Elektroden zu charakterisieren, aber auch die blanken Halbleiterelektroden wurden mit ihnen analysiert und so u.a. auch die optische Bandlücke der verwendeten Halbleitermaterialien bestimmt. Durch Licht im sichtbaren (Vis) oder ultravioletten (UV) Spektralbereich werden Moleküle elektronisch angeregt, dies entspricht etwa Energien von 1–6 eV (Elektronenvolt). Nachfolgend ist der Zusammenhang von Photonenenergie E in eV und Wellenlänge λ in nm angegeben und die Umrechnung, wie sie innerhalb dieser Arbeit erfolgte:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \approx \frac{1240[\text{eV}\cdot\text{nm}]}{\lambda} \quad (44)$$

Hierin ist ν die Frequenz, h ist das *Plancksche Wirkungsquantum* und c ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Wird von einem Molekül Licht in Form eines Photons absorbiert, so erhöht sich seine Energie und es geht von seinem elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand über. Der umgekehrte Prozess, die Emission eines Photons, versetzt das Molekül wieder in den Grundzustand. Die elektronische Anregung von rein organischen Molekülen im Grundzustand S_0 erfolgt im Normalfall unter Spinerhalt in energetisch höhere Zustände $S_1, S_2, \dots S_n$. Die deaktivierenden Prozesse können sowohl strahlungslos als auch strahlend sein. Die Unterscheidung der strahlenden Prozesse erfolgt über ihre Lebensdauer, welche eng mit der Spinmultiplizität verknüpft ist, in Fluoreszenz und Phosphoreszenz. In den meisten Fällen sind der strahlenden Rekombination jedoch strahlungslose Prozesse wie Schwingungsrelaxation, interne Konversion oder Übergänge von Zuständen verschiedener Spinmultiplizitäten (*engl. inter system crossing*) vorgelagert. Bei Durchgang von Licht durch eine Probe, welche das Molekül enthält, verringert sich die Intensität I_0 des eintretenden Lichtstrahls auf I . Das Verhältnis von verbliebener Intensität und Ausgangsintensität gibt die wellenlängenabhängige Lichtdurchlässigkeit der Probe an und wird als Transmission T bezeichnet:

$$T_\lambda = \frac{I}{I_0} \quad (45)$$

Ihr Kehrwert ist im Umkehrschluss ein Maß für die wellenlängenabhängige Lichtundurchlässigkeit oder Absorption A_λ - genauer eigentlich Absorptanz - durch das Molekül. In logarithmierter Form wird er als optische Dichte, Extinktion oder Absorbanz Az_λ bezeichnet und ist im Allgemeinen dimensionslos:

$$Az_\lambda = -\lg(T) = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (46)$$

Die Absorbanz gewinnt ihre Bedeutung durch ihre direkte Proportionalität zur Konzentration c der absorbierenden Spezies. Im *Lambert-Beerschen Gesetz*:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} dc \quad (47)$$

wird die Konzentration c mit der Weglänge d des Lichtes im absorbierenden Medium - oder anders ausgedrückt, von der Probendicke - und dem wellenlängenabhängigen Extinktionskoeffizienten ε_{λ} verknüpft. Der Extinktionskoeffizient ist ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit und eine substanzspezifische Eigenschaft, die von der jeweiligen chemischen Umgebung abhängt und daher jeweils exakt bestimmt werden muss, beispielsweise über eine Verdünnungsreihe. Im Gegensatz dazu, ist die im Allgemeinen wie auch im weiteren Verlauf dieser Arbeit etwas fahrlässig als *Absorption* bezeichnete Größe *Absorptanz* ebenso wie die Transmission linear mit der Lichtänderung beim Probendurchgang verknüpft. Mit der Reflexion R , die bei der Betrachtung von Absorberfilmen auf lichtstreuenden Substraten wie beispielsweise den hier eingesetzten Photoelektroden nicht vernachlässigt werden darf, ergibt sich folgender additiver Zusammenhang:

$$A_{\lambda} = 1 - (T_{\lambda} + R_{\lambda}) \quad (48)$$

Dieser additive Zusammenhang zwischen Transmission und Reflexion lässt sich in Analogie auch auf die Absorbanz übertragen. Dabei muss beachtet werden, dass sich die Gesamttransmission multiplikativ aus der Transmission der einzelnen absorbierenden und reflektierenden Spezies zusammensetzt, da in der Regel bei Vermessung einer Probe bei jeder Energie mehr als nur ein Absorber vorliegt. Dahingegen setzen sich die Anteile der einzelnen Spezies bei Darstellung desselben Sachverhaltes als Absorbanz aufgrund der Logarithmusgesetze additiv zusammen.⁴ Ebenso wie die Absorbanz, verhält es sich beim Umkehrprozess, der Fluoreszenz Fz , deren Anteile sich auch additiv zur Gesamtfluoreszenz zusammensetzen. Die Fluoreszenz lässt sich insofern als Umkehrung der Absorption (Absorbanz) verstehen, als dass für sie dieselben Voraussetzungen gelten. Aus diesem Grund zeigen stationäre Absorbanzspektren und Fluoreszenzspektren (starrer) Moleküle häufig Spiegelbildsymmetrie. Dabei ist auch bei der Fluoreszenz die direkte Proportionalität zur Konzentration c der fluoreszierenden Spezies gegeben in einer Probe mit der Dicke d . Des Weiteren ist die Stärke des Fluoreszenz-Signals abhängig von der Intensität der anregenden Strahlung I_0 , von der Größe des Extinktionskoeffizienten ε_{λ} und von der sogenannten Fluoreszenz-Quantenausbeute Q_{Fz} , welche die Anzahl der emittierten Photonen zur Anzahl der absorbierten Photonen ins Verhältnis setzt:⁵

$$Fz_{\lambda,em} = I_0 Q_{Fz} \varepsilon_{\lambda} dc \quad (49)$$

Wobei Q_{Fz} gegeben ist durch:

$$Q_{Fz} = \frac{\text{Zahl der emittierten Photonen } (\lambda_{em})}{\text{Zahl der absorbierten Photonen } (\lambda)} \quad (50)$$

⁴ Eine Tatsache, die in wissenschaftlichen Arbeiten oftmals ignoriert wird, da nicht zwischen Absorbanz und Absorption unterschieden wird!

⁵ Die Gleichung (49) ist nur gültig für schwache Absorptionen unter der Annahme, dass eine Reabsorption der emittierten Photonen vernachlässigt werden kann!

Die Energie der emittierten Photonen selbst ist aufgrund des schnellen strahlungslosen Zerfalls zum niedrigsten Schwingungsniveau des S_1 -Zustandes nach der Absorption und aufgrund des Überganges zu höheren Schwingungsniveaus des Grundzustandes bei der Fluoreszenz typischerweise kleiner als die Energie der absorbierten Photonen. Der Energieunterschied zwischen den Maxima der Absorption λ_{max} und der Fluoreszenz $\lambda_{em,max}$ wird auch als *Stokes-Verschiebung* $\Delta\lambda_{Stokes}$ bezeichnet:

$$\Delta E_{Stokes} = \frac{hc}{\Delta\lambda_{Stokes}} = hc \left(\frac{1}{\lambda_{em,max}} - \frac{1}{\lambda_{max}} \right) \quad (51)$$

Aus dem Schnittpunkt der Absorbanz- und Fluoreszenzspektren in identischer Umgebung kann so experimentell die sogenannte optische Bandlücke des Absorbers bestimmt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich ein kommerzielles, Computergestütztes UV/Vis-Spektrometer der Firma *Perkin-Elmer* vom Typ *Lambda 35* verwendet, welches in einem Spektralbereich von 200 – 1100 nm arbeitet. Für sämtliche Messungen wurde eine spektrale Auflösung von 1 nm und eine moderate Abtastrate von 240 – 480 nm/min gewählt. Die Messungen der verwendeten Farbstoff-Moleküle in Lösung erfolgten in verschließbaren, planparallelen Quarzglas-Küvetten vom Typ *SUPRASIL* des Herstellers *Hellma* mit unterschiedlichen Stärken (d) in Abhängigkeit der jeweiligen Absorber-Konzentration gegen Luft mit anschließender Korrektur oder gegen eine identische Küvette mit reinem Lösungsmittel im Zwei-Strahl-Modus als reine Transmissions- bzw. Absorbanz-Messung nach Kalibrierung. Die Reflektion, welche im Wesentlichen die Küvettenfenster abbilden würde, wurde nicht bestimmt. Die Konzentrationen der Farbstofflösungen lagen im Bereich von 0,2 mmol/l (Stammlösungen) bis 10^{-6} mol/l. Es wurden ausschließlich spektroskopisch reine, organische Lösungsmittel ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Die Details zu den einzelnen Farbstofflösungen sind in *Abschnitt 6.3* beschrieben. Die Küvetten wurden vor den Messungen gereinigt und getrocknet, die frischen Lösungen unter Stickstoffatmosphäre eingefüllt und verschlossen und zwischen den Messungen unter Lichtausschluss gelagert.

Die Messungen an den gefärbten Photoelektroden erfolgte mit Hilfe einer sogenannten Ulbricht-Kugel (engl. „*integrating sphere*“) mit getrennter Bestimmung für Transmission und Reflexion der jeweiligen Probe an Luft gegen einen zertifizierten Weiß-Standard der Firma *Labsphere* nach Kalibration. Die Herstellung und Beschreibung der gefärbten Photoelektroden ist in *Kapitel 6* dargelegt. Als transparentes Substrat diente das ebenfalls dort spezifizierte 0,5 mm-Schottglas. Für die Transmissionsmessung wurde die Elektrode mit dem gefärbten Film senkrecht zum Lichtstrahl hin plan mittels Klebeband flächig vor der Eingangsöffnung der Ulbricht-Kugel befestigt, wobei die hintere Öffnung mit dem Weiß-Standard abgedeckt wurde. Für die Reflexionsbestimmung wurde die Elektrode mit der Schicht zum Lichtstrahl hin vor der Austrittsöffnung fixiert, wobei der Weiß-Standard durch eben jene Probe ersetzt wurde. Als Referenz diente eine ungefärbte, vergleichbare Elektrode, welche mit reinem Lösungsmittel identisch zum Färbungsprozess mitbehandelt worden war und ebenso vermessen wurde. Zwischen den einzelnen

Messungen wurden die frisch-präparierten Elektroden dunkel gelagert. Die Bestimmung der Absorption erfolgte aus den gesammelten Datensätzen für Transmission und Reflexion, wie weiter oben beschrieben, gegebenenfalls unter leichter Korrektur aufgrund leichter Abweichungen zwischen den eigentlich identischen Photoelektroden. Der Messfehler wurde bei dieser Methode mit einer Größe von etwa 5% abgeschätzt.

Die „transparenten Zellen“, welche im *Abschnitt 6.4* genauer beschrieben werden, wurden nur im transmissions-Modus vermessen, da die Reflexion – ähnlich wie bei Messungen mit Küvetten – hauptsächlich die Eigenschaften des Glassubstrates zeigen würde. Für die Messungen wurde der Lichtstrahl mit einer Maske an die Probengeometrie angepasst. Als Referenz diente hier eine vergleichbare transparente Zelle ohne Absorber, welche nur mit reinem Lösungsmittel gefüllt war.

Sämtliche stationären Fluoreszenzbestimmungen erfolgten mit einem kommerziellen, Computer-gestützten Fluoreszenz-Spektrometer der Firma *SPEX/HORIBA Jobin Yvon GmbH* vom Typ *Fluoromax 1*, welches für einen Spektralbereich von 300 – 900 nm ausgelegt ist. Die Messungen erfolgten mit einer eingestellten spektralen Auflösung von 1 nm bei einer vergleichsweise langsamen Abtastrate von 120 nm/min, was dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis zugute kam. Die Hochspannung des Detektors wurde jeweils der maximalen Emissionsstärke angepasst und das Limit des Detektors nahezu ausgereizt und folglich nicht mehr verändert, sofern für absolute Vergleiche zwischen verschiedenen Proben nicht vorher eine Kompromiss-Einstellung gewählt wurde. Die Blindzählrate des Detektors bei gegebener Spannung wurde unmittelbar vor jeder Messung bestimmt und alle gemessenen Spektren wurden simultan gegen das Lampenspektrum korrigiert, sodass im Allgemeinen keine weitere korrigierende Datenbearbeitung notwendig war. Es wurden sowohl sogenannte „Emissionsspektren“ als auch „Anregungsspektren“ gemessen. Für die Emissionsspektren wurde die Intensität der Fluoreszenz bei konstanter Anregungswellenlänge λ und in Abhängigkeit von der Emissionswellenlänge λ_{em} gemessen. Die Anregungsspektren wurden durch Variation der Anregungswellenlänge λ bei konstant gewählter Emissionswellenlänge λ_{em} aufgenommen. Für reine Substanzen entspricht bei geringen Konzentrationen bzw. endlichen Schichtdicken und unter Ausschluss von Selbstabsorptionseffekten das Anregungsspektrum dem Absorbanzspektrum, d.h. die gemessene Intensität ist proportional zum Extinktionskoeffizienten ε_{λ} .

Die Messungen der verwendeten Farbstofflösungen erfolgten in verschleißbaren, quadratischen Quarzglas-Küvetten vom Typ *SUPRASIL* des Herstellers *Hellma* mit einer Fensterbreite von 1 cm und einem Volumen von 3 ml. Es wurden die identischen Farbstofflösungen wie für die Absorbanz-Messungen verwendet in einem Konzentrationsbereich von 0,2 mmol/l (Stammlösungen) bis 10^{-6} mol/l.

Für die Fluoreszenzmessungen an den gefärbten Photoelektroden wurde eine spezielle Halterung konstruiert, die es ermöglichte die orthogonale Strahlgeometrie von anregendem Licht und emittierten Licht beizubehalten, ohne dabei direkt reflektiertes Anregungslicht allzu stark auf den Detektor zu lenken, indem die Elektrode windschief bezüglich beider Strahlengänge positioniert wurde. Die Elektrode wurde dabei mit der gefärbten Halbleiterseite zum Anregungsstrahl hin ausgerichtet. Es wurden die identischen Proben wie für die Transmissions- und

Reflexionsmessungen verwendet, wobei eine ungefärbte, vergleichbare Elektrode, welche mit reinem Lösungsmittel identisch zum Färbungsprozess mitbehandelt worden war, wiederum zum Vergleich diente. Auch diese Messungen erfolgten bei Raumtemperatur an Luft.

5.1.1 Zeitaufgelöste Photolumineszenz (TRPL)

Neben der stationären Fluoreszenz-Spektroskopie wurde auch die zeitaufgelöste Photolumineszenz (*engl. „time-resolved photoluminescence“, TRPL*) eingesetzt, um die Lebensdauern der molekularen, elektronisch angeregten Zustände in verschiedenen Umgebungen zu bestimmen. Diese Lebensdauer ist deshalb interessant, da sie ein Maß dafür ist, wie lange die angeregte Spezies durchschnittlich für bestimmte Prozesse zur Verfügung steht, bevor sie durch spontane Emission unter der Aussendung von Fluoreszenz-Photonen relaxiert bzw. rekombiniert. Dabei ist die sogenannte Fluoreszenzlebensdauer τ eines angeregten Zustandes definiert als die Zeit, nach der die Konzentration der Spezies im angeregten Zustand auf $1/e$ abgefallen ist:

$$Fz(t) = Fz_0 \times e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (52)$$

mit dem Zeitpunkt t nach der Anregung durch einen kurzen Lichtpuls, der Fluoreszenz-Intensität $Fz(t)$ zu diesem Zeitpunkt und der Ausgangsfluoreszenz-Intensität Fz_0 . [149] Oft spiegelt dieser monoexponentielle Zerfall über den gesamten Zeitbereich die Realität nicht korrekt wider, da die angeregte Spezies in verschiedener Weise auf verschiedenen Zeitskalen mit ihrer Umgebung interagieren kann, sodass eventuell ein multiexponentieller Zerfall zur besseren Beschreibung herangezogen werden muss. Besonders nicht-strahlende Relaxations-Möglichkeiten müssen hier mit einbezogen werden. Das Verhältnis der Raten von strahlendem Zerfall k_D und der Gesamtrate der möglichen strahlungslosen Relaxationen $\sum k_i$ kann mittels Fluoreszenz-Quantenausbeute Q_{Fz} in Form von

$$Q_{Fz} = \frac{k_D}{k_D + \sum k_i} \quad (53)$$

beschrieben werden. Wobei der Kehrwert der Rate des strahlenden Zerfalls k_D definiert ist als natürliche Lebensdauer τ_D unter Ausschluss nicht-strahlender Prozesse. Für ein reales System kann über den Zusammenhang $Q_{Fz} = k_D \tau$ also folglich experimentell eine Fluoreszenz-Lebensdauer beobachtet werden gemäß:

$$\tau = \frac{1}{k_D + \sum k_i} \quad (54)$$

Die Apparatur, die für die TRPL-Messungen verwendet wurde, ist eine HZB-Eigenkonstruktion⁶, welche parallel zu dieser Studie entwickelt wurde, deren Signalerfassung auf der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (*engl. „time-correlated single photon counting“, TCSPC*) basiert. [150] Dabei stoppt ein detektiertes

⁶ Das TRPL-Setup wurde von Dr. Klaus Schwarzburg entwickelt und mit seiner Zusammenarbeit an die hier benötigten Erfordernisse angepasst.

(emittiertes) Photon die synchron zu einem Anregungspuls gestartete Messung. Die gestoppten Zeitintervalle vieler aufeinander folgender Messzyklen werden hierbei in ein Histogramm einsortiert, aus welchem sich dann ein Zerfallsprofil rekonstruieren lässt, mit welchem wiederum die Fluoreszenz-Lebensdauer bestimmt werden kann.

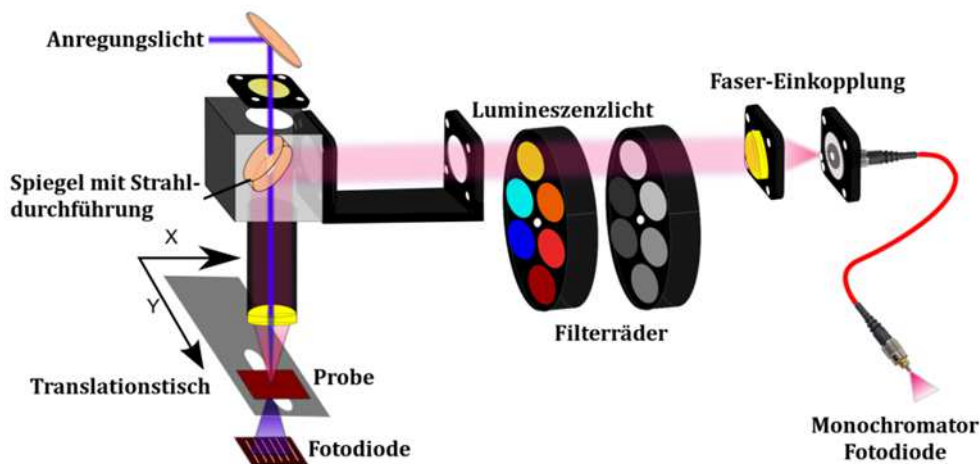


Abbildung 5.1: Prinzipskizze des TRPL-Setups.

Eine Prinzipskizze des Aufbaus ist in *Abbildung 5.1* gezeigt. Als Anregungsquelle diente eine gepulste 405 nm-Laserdiode (*PicoQuant, Modell LDH-P-C-405B*) mit einer Repetitionsrate von 1 MHz. Das Fluoreszenzlicht wurde über einen Faser-gekoppelten Gitter-Monochromator (Eigenbau) mit Konkavgitter mit angeschlossener Silizium-Avalanche-Diode (*Micro Photon Devices, PDM-Serie*) detektiert. Die Ansteuerung der verschiedenen Baugruppen und die Datenaufzeichnung wurden mittels eines selbst-programmierten Interfaces auf *LabVIEW*-Basis realisiert. Die typische Zeitauflösung des Setups lag bei etwa 100 ps. Die zu untersuchende Probe wurde horizontal auf einen X-Y-Translationstisch befestigt, wobei sie senkrecht zum Anregungsstrahl ausgerichtet war, und konnte während der Messung gleichförmig bewegt werden, um lokale Degradations- und Sättigungseffekte zu minimieren. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Messungen der verwendeten Farbstofflösungen mit einer Konzentration von 10^{-5} mol/l erfolgten in verschließbaren, 1 mm starken Quarzglas-Küvetten vom Typ *SUPRASIL* des Herstellers *Hellma*. Die Fluoreszenz der gefärbten Elektroden wurde in einer speziell angefertigten mobilen Hochvakuumkammer mit Quarzfenstern bei einem Druck von $< 5 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ gemessen, die auch für die OPTP und PIA eingesetzt wurde. Die Herstellung dieser gefärbten Elektroden wird in *Kapitel 6* detailliert beschrieben.

5.2 fs-zeitaufgelöste Laserspektroskopie

Für die Bestimmung der ultraschnellen Elektronen-Injektionsdynamik im sub-Pikosekunden-Bereich und die Ermittlung der frühen Ladungsträgerdynamik bzw. Rekombination bis hinein in den Nanosekunden-Bereich wurde ein gepulst-arbeitendes fs-Lasersystem mit hoher Repetitionsrate und niedrigen Pulsenergien eingesetzt. Die fundamentalen Laserpulse mit einer zentralen Wellenlänge von etwa

800 nm wurden mittels eines kommerziellen Lasersystems erzeugt, welches ausschließlich mit einer Repetitionsrate von 150 kHz betrieben wurde und Pulsenergien von typischer Weise 7 μJ lieferte. Die zeitlich komprimierten Laserpulse hatten typische Längen von etwa 50 fs und standen in dieser Form im Wesentlichen für zwei komplementäre „Pump-Probe“-Lasertechniken bereit: Die fs-Transiente Absorption (TA) und die sub-Pikosekunden Terahertz-Spektroskopie, welche im Weiteren kurz als „OPTP“ bezeichnet wird (*engl. „optical pump terahertz probe“*). Diese beiden Pump-Probe-Techniken basieren jeweils auf der Verwendung von zwei zeitlich zueinander verzögerbaren Laserpulsen, von denen einer (Pump) das zu untersuchende System anregt und ein anderer (Probe) dieses abfragt. Trotz der Unterschiede zwischen den beiden Methoden ist das Funktionsprinzip identisch: Der Pump-Laserpuls wird teilweise durch das zu untersuchende System absorbiert und damit Energie auf dieses übertragen, was zur Erzeugung von Elektronen, Löchern und Phononen bzw. zu geänderten Besetzungsverhältnissen der beteiligten energetischen Zustände führt. Diese lichtinduzierte, zeitabhängige Neuordnung des Systems, welches sich nach Anregung nicht mehr im dynamischen Gleichgewicht befindet, bewirkt eine makroskopische Veränderung der Transmissions- und Absorptionseigenschaften, welche im fernen IR mit der OPTP und im Vis/NIR-Bereich mit der TA detektiert werden kann. Der apparative Aufbau dieser beiden Methoden bzw. die Anpassung bereits vorhandener Aufbauten an die zu untersuchenden Systeme erfolgte im Laufe dieser Studie. Die Methoden werden in den folgenden Unterabschnitten kurz beschrieben.

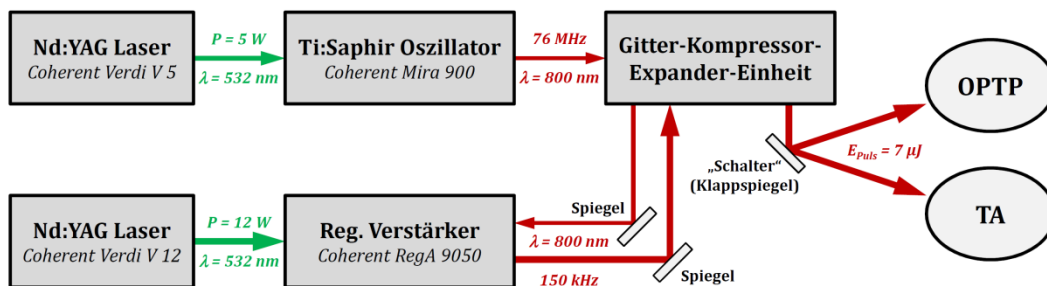


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des verwendeten fs-Lasersystems.

Das verwendete fs-Lasersystem basierte auf einem kommerziellen Ti:Saphir-Verstärkersystem der Firma *Coherent*, dessen Aufbau schematisch in *Abbildung 5.2* dargestellt ist. In diesem wird ein Ti:Saphir-Oszillator vom Typ *Mira 900* mit einem Nd:YAG-Dauerstrich-Festkörperlaser (*Verdi V 5*) gespeist. Die spektrale Halbwertbreite (*engl. „full width at half max“, FWHM*) der resultierenden Laserpulse von etwa 35 nm wird ausgenutzt, um sie zeitlich zu dispergieren und verstärken zu können. Bei einer Fundamentalen von 800 nm und einer Puls-Frequenz von 76 MHz werden sie dazu mittels einer kombinierten Gitter-Expander-Kompressions-Einheit zeitlich gestreckt und als Seed (*engl. Saat*) an einen regenerativen Verstärker vom Typ *RegA 9050* übergeben, welcher seinerseits von einem zweiten Nd:YAG-Dauerstrich-Festkörperlaser (*Verdi V 12*) gespeist wird. Die verstärkten Laserpulse werden zurück in die Gitter-Expander-Kompressions-Einheit geführt und dort wiederum zeitlich

komprimiert. Die verstärkten Laserpulse haben bei einer Repetitionsrate von 150 kHz typische Energien von 7 μJ .

Diese Pulsenergien werden durch den oben genannten *Verdi V 12* ermöglicht, der den anfänglich eingesetzten, schwächeren *Verdi V 10* ersetzte, um höhere Pulsenergien bereitstellen zu können, welche erforderlich waren, um die verschiedenen Anregungs- und Abfrage-Wellenlängen mittels sogenannter nicht-linearer Prozesse für beide Pump-Probe-Techniken zu erzeugen. Trotz dieser Aufwertung des Lasersystems war weiterhin ein sorgfältiges „Photonen-Management“ erforderlich, um die untersuchten Systeme im relevanten Energiebereich adressieren zu können. Geringe Unterschiede bei der Zeitauflösung und besonders zwischen den Anregungsbedingungen von TA und OPTP konnten sowohl, was den Spektralbereich als auch die Energiedichte angeht, nicht vollständig ausgeräumt werden. Nichts desto trotz können die Ergebnisse als übertragbar angesehen werden. Ein synchroner Betrieb beider (auch räumlich getrennter) Versuchsanordnungen war folglich nicht möglich. Die „Umschaltung“ zwischen TA und OPTP erfolgte durch Umlenkung des Ausgangs-Laserstrahles mittels eines Klappspiegels.

5.2.1 Transiente Absorption (TA)

Die transiente Absorptions-Spektroskopie im Vis/NIR-Bereich ist bestens dazu geeignet, die Dynamik molekularer Absorber zu untersuchen, da die lichtinduzierten elektronischen Übergänge dieser farbigen Systeme typischer Weise in diesem Spektralbereich liegen. Dabei gelten im Wesentlichen die gleichen physikalischen Grundlagen für die Moleküle wie für die stationäre Absorptionsspektroskopie, welche bereits kurz in *Abschnitt 5.1* erläutert wurden. Zusätzlich sind jedoch Pulslängen und -energien von entscheidender Bedeutung. So müssen, anders als bei der nicht-zeitaufgelösten Spektroskopie, bei welcher quasi kontinuierlich angeregt und abgefragt wird und sich das System stets in einem thermodynamischen Gleichgewicht befindet, sowohl der Anregungs- als auch der Abtastpuls zeitlich in der Größenordnung der zu untersuchenden Prozesse oder im Idealfall darunter liegen, um die Dynamik von elektronischen Übergängen beobachten zu können. Dafür sind Pulslängen von wenigen Femtosekunden erforderlich. Die größte Herausforderung innerhalb dieser Forschungsserie stellte deshalb die Erzeugung und Bereitstellung dieser ultrakurzen Laserpulse mit der erforderlichen Energiedichte im erforderlichen Spektralbereich dar. Dies geschah größten Teils durch die Anpassung und Erweiterung des bereits bestehenden TA-Setups, welches in den vorangegangenen Arbeiten von *R. Ernsdorfer*, *L. Gundlach* und *A. Neubauer* beschrieben wird, durch verschiedene Optiken und optische Baugruppen. [151][152][153] In besagten Arbeiten wird auch etwas tiefergehend auf spezielle Problematiken der optischen fs-Spektroskopie und die zugrundeliegenden nicht-linearen Prozesse eingegangen. Eine hier verwendete zentrale Baugruppe wird genauer vorgestellt: Der sogenannte nicht-kollineare optische parametrische Verstärker, kurz NOPA (*engl. non-collinear optical parametric amplifier*), welcher auf einem Entwurf von *Piel et al.* basiert. [154] Das schließlich im Rahmen dieser Arbeit verwendete Setup mit den wichtigsten optischen Elementen ist schematisch in *Abbildung 5.3* dargestellt und wird im Folgenden kurz erklärt.

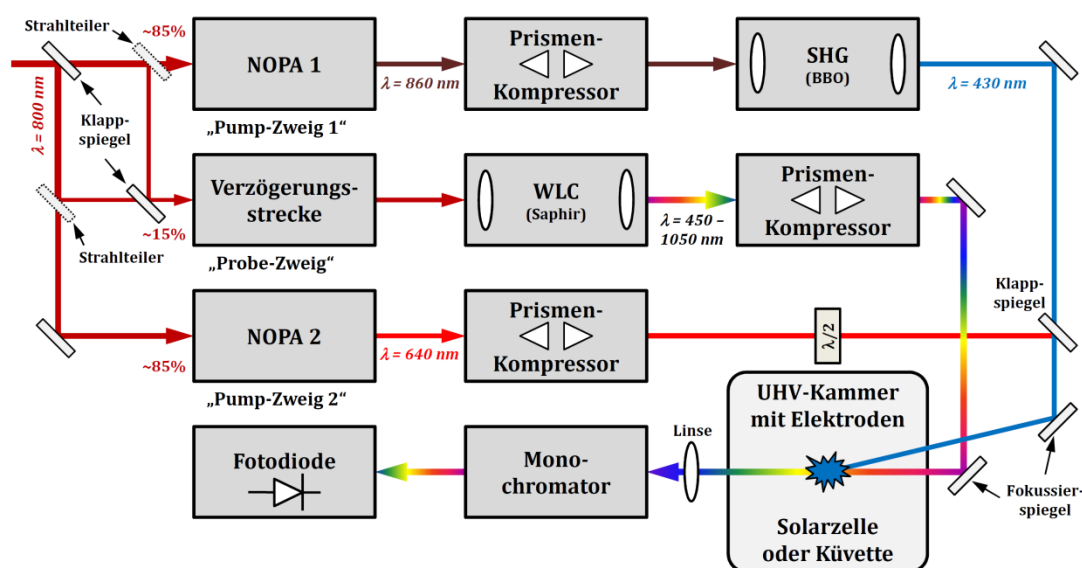


Abbildung 5.3: „Schaltplan“ des verwendeten TA-Setups mit den zwei alternativen „Pump-Zweigen“ und dem gemeinsam nutzbaren „Probe-Zweig“.

Der fundamentale 800 nm-Laserstrahl wurde mit einem Strahlteiler in zwei verschiedene Zweige aufgeteilt, wobei der größere Anteil des Strahles von etwa 85% dafür verwendet wurde, spektral durchstimmbare Pump-Pulse mit Hilfe zweier alternativer NOPAs zu generieren. Die Auswahl des jeweiligen NOPAs erfolgte durch Umlenkung des eingehenden Strahles mittels eines Klappspiegels. Beide NOPAs funktionierten prinzipiell identisch, waren aber je für die Ausgabe verschiedener Wellenlängen optimiert, so dass ein relativ schnelles Umschalten zwischen verschiedenen Anregungswellenlängen des Pump-Pulses möglich war.

Innerhalb des NOPAs wird die Fundamentale abermals in zwei Strahlen gesplittet. Der kleinere Anteil wird in einen 3 mm starken Saphir-Kristall (Al_2O_3) fokussiert, um ein sogenanntes Weißlichtkontinuum, WLC (engl. „*white light continuum*“) zu generieren und anschließend rekollimiert. Die Generation basiert auf einer komplexen Wechselwirkung verschiedener nicht-lineare Prozesse wie z.B. Selbstphasenmodulation, Kerr-Effekt, Selbstfokussierung und Frequenzmischung. Der größere Strahlenanteil wird verwendet, um die Zweite Harmonische der fundamentalen Wellenlänge, also 400 nm-Pulse zu generieren, kurz SHG (engl. „*second harmonic generation*“), durch Fokussierung in einen 300 μm starken Bariumboratkristall ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, BBO) und anschließender Rekollimierung. Beide Pulse werden dann unter einem bestimmten Winkel („nicht-kollinear“) in einem zweiten BBO mit geeigneter Kristallorientierung und Stärke zeitlich und räumlich (fokussiert) zum Überlapp gebracht, wobei die 400 nm-Pulse die WLC-Pulse bei ausgewählten Wellenlängen parametrisch verstärken.

Mit „NOPA 1“ wurden so Anregungspulse im NIR-Bereich um etwa 860 nm erzeugt, welche im Anschluss mit Hilfe eines Prismen-Kompressors spektral selektiert und zeitlich komprimiert wurden. Über eine nachgeschaltete SHG durch scharfe Fokussierung in einen 100 μm -BBO konnten daraus Anregungspulse um 430 nm

erzeugt werden, wobei die 860 nm durch einen dielektrischen Spiegel herausgefiltert wurde. Die resultierenden Anregungspulse hatten eine spektrale breite von etwa 20 nm FWHM und typische Pulsenergien von etwa 20 nJ bei einer Autokorrelationslänge (s.u.) von typisch ca. 30 fs FWHM. Dieser „Pump-Zweig 1“ wurde hauptsächlich verwendet, da mit diesen Anregungspulsen um 430 nm sowohl die Serie der gelben Semi-Squarain-Farbstoffe (*siehe Kapitel 7 & 8*), als auch das FRET-Farbstoff-System und seine Referenzen (*siehe Kapitel 9*) gut adressiert werden konnten, welche in diesem Bereich eine starke Grundzustandsabsorption aufweisen. Mit „NOPA 2“ wurden in Analogie zur oben beschriebenen Funktionsweise direkt Anregungspulse um 640 nm erzeugt, welche ebenfalls mit einem zweiten, nachfolgenden Prismen-Kompressor spektral selektiert und zeitlich komprimiert wurden. Mittels einer „Lambdahalbe-Platte“ ($\lambda/2$ -Platte) wurde die Polarisationsrichtung von „Pump-Zweig 2“ abschließend identisch zur Polarisation des ersten Anregungs-Zweiges ausgerichtet, dessen Polarisation bereits durch den SHG-Prozess ausgerichtet war. Die resultierenden Anregungspulse hatten hier eine spektrale breite von etwa 30 nm FWHM bei einer Autokorrelationslänge (s.u.) von etwa 40 fs FWHM. Die Pulsenergien, die prinzipiell mit höheren Energien zur Verfügung stünden, wurden mittels Filter auf etwa 40 nJ eingestellt. Diese längerwelligen Anregungspulse wurden verwendet, um einen grünen Squarain-Farbstoff innerhalb einer binären Farbstoff-Mischung unabhängig von diesem ko-sensibilisierenden Farbstoff zu adressieren (*siehe Abschnitt 8.2*). Da dieser Squarain-Farbstoff um 640 nm eine starke Grundzustandsabsorption aufweist, konnte er selektiv angeregt werden, während der zweite Farbstoff so nicht angeregt wurde.

Die anderen je etwa 15% des fundamentalen 800 nm-Laserstrahls konnten mit einem Klappspiegel in denselben „Probe-Zweig“ eingefädelt werden. Dabei konnte die Fundamentale mit einer mechanischen Verzögerungsstrecke, welche im Wesentlichen aus einem Retroreflektor bestand, der auf einem elektrisch verstellbaren Präzisions-Linearstellstisch vom Typ M-531 der Firma *Physikinstrumente (PI) GmbH* montiert war, relativ zu den Anregungspulsen durch Variation der Wegstrecke verzögert werden. Das Zeitfenster der Messungen war durch die verstellbare Wegstrecke auf etwa 2 ns begrenzt. Die Probe-Pulse selbst entstammten einem Weißlichtkontinuum, welches in Analogie zum NOPA durch Fokussieren in einen 3 mm starken Saphir-Kristall generiert wurde. Für Übersichts-Spektren mit verminderter Zeitauflösung wurde das gesamte, lückenlose WLC mit seinem Spektrum von etwa 450 – 1050 nm verwendet, wobei die Fundamentale durch einen dielektrischen Spiegel zum Großteil herausgefiltert wurde. Für eine bessere Zeitauflösung und ein gezieltes, störungsfreies Abfragen in einem speziellen Energiebereich wurde wiederum ein Prismen-Kompressor eingesetzt, um die Probe-Pulse spektral zu selektieren und zeitlich zu komprimieren. Die Kreuzkorrelationslänge (s.u.) mit den NOPA Pump-Pulsen betrug dann Wellenlängen-abhängig weit unter 100 fs. Typische Pulsenergien wurden mit einem Filter auf etwa 0,3 nJ eingestellt. Alle in dieser Arbeit gezeigten und diskutierten Transienten wurden mit diesem Probe-Setup aufgenommen, ausgenommen von Transienten bei 800 nm, da hier die abgeschwächte Fundamentale selbst (ohne WLC) eingesetzt wurde.

Sämtliche innerhalb dieser Arbeit gezeigten Daten wurden im Transmissionsmodus aufgenommen. Dazu wurden Pump- und Probe-Strahl in einem sehr kleinen Winkel

auf (in) der zu untersuchenden Probe zum maximalen räumlichen Überlapp gebracht und fokussiert, wobei der Fokus des Abfragestrahles ziemlich genau auf die Probe justiert wurde und einen kreisförmigen Durchmesser von etwa $100\text{ }\mu\text{m}$ FWHM hatte. Der Fokus des Anregungsstrahles wurde räumlich etwas vor den des Abfragestrahles gelegt, sodass er bereits vor der Probe wieder leicht divergierte und bei Probendurchgang etwa einen Durchmesser von $150\text{ }\mu\text{m}$ FWHM hatte. Die genaue Position der beiden Foki und die Strahldurchmesser an der Position der Probe wurden mit Hilfe eines selbstgebauten Laserstrahl-Tomographen (engl. „beam profiler“) bestimmt.⁷

Nach Probendurchgang kann der Pump-Strahl verworfen werden. Der Probe-Strahl hingegen wurde mit einer Linse rekollimiert und in einen Gitter-Monochromator der Firma Newport vom Typ *Oriel Cornerstone 74000* mit angeschlossener Silizium-Photodiode als Detektor geleitet. Ein vorgeschaltetes, automatisiertes Filterrad, welches mit diversen Langpassfiltern bestückt war, verhinderte Signale höherer Gitterordnung und reduzierte eventuelles Pump-Streulicht. Das spektrale Auflösungsvermögen wurde durch Aperturanpassung mit Hilfe eines Helium-Neon-Lasers auf etwa 2 nm im Vis-Bereich eingestellt.

Das eigentliche gemessene transiente Absorptionssignal ist die Pump-induzierte, wellenlängenabhängige Intensitätsänderung des transmittierten Probe-Strahles ΔT_λ . Solange die Anregung durch den Pump-Puls relativ schwach ist, also die induzierte Änderung des Signals klein ist im Vergleich zur Gesamt-Transmission ($\Delta T_\lambda / T_\lambda \ll 1$), sind die Änderung von sowohl Absorption, als auch Transmission proportional zur Anzahl der absorbierenden, photo-angeregten Spezies. Da diese Signaländerung in der Regel sehr klein ausfällt, wurden die Signale mittels Lock-In-Technik verstärkt, wobei beide Strahlen durch zwei verschiedene mechanische „Chopper“ (*New Focus, Modell 3501*) mit verschiedenen Frequenzen modelliert wurden. Die Computer-gestützte Signalaufnahme erfolgte durch einen Software-Lock-In mit Hilfe einer Mehrkanal-DAQ-Schnittstellenkarte (*National Instruments, Modell NI-9239*). Die Datenaufzeichnung und Ansteuerung der verschiedenen Baugruppen wurde durch ein selbst-programmiertes Interface auf *LabVIEW*-Basis umgesetzt.

Da das zeitliche Auflösungsvermögen durch die zeitliche Pulslänge von sowohl Anregungs- als auch Abfrage-Puls limitiert ist, braucht man für beide Pulse eine Analysemöglichkeit. Die Anregungspulslänge wurde über Intensitäts-Autokorrelation ermittelt. [155][156] Hierzu wurden in einem selbstgebauten Autokorrelator, dessen Aufbau einem Michelson-Interferometer ähnelt, in einer Siliziumcarbid-Diode ein gesplitteter Puls zeitlich und räumlich mit sich selbst überlagert und die Signalstärke als Funktion der Zeitverzögerung dargestellt. Nur der zugrundeliegende Zweiphotonenprozess aus beiden Einzelpulsen erzeugt ein intensives Signal durch

⁷ Der hier verwendete Laserstrahl-Tomograph-Eigenbau wurde während dieser Studie speziell für das verwendete Lasersystem entwickelt in Zusammenarbeit mit *Dr. Klaus Schwarzburg* und *Manuel Ziwrtsch*. Details zum Gerät sind in der Bachelorarbeit von *Manuel Ziwrtsch* an der TU Berlin im FB Physik mit dem Titel „Entwicklung eines Laserstrahl-Tomographen abgestimmt auf Ti:Saphir-Laser“ zu finden.

Überwindung der Bandlücke der Siliziumcarbid-Diode von etwa $3,3\text{ eV}$.⁸ Die Autokorrelation konnte dann durch die Halbwertsbreite einer angepassten Gaußfunktion bestimmt werden und lag typischer Weise in einem Bereich von $30 - 40\text{ fs}$. Die maßgebliche Zeitauflösung des Experiments – die sogenannte Systemfunktion – am Ort der Probe wurde als Intensitäts-Kreuzkorrelation zwischen Anregungs- und Abfragepuls durch einen Zweiphotonenabsorptionsprozess in einem $0,5\text{ mm}$ dicken Rutil-(110)-Einkristall in Analogie zur beschriebenen Autokorrelation bestimmt. Aus dem Anstieg des instantanen Absorptionssignals konnte mittels mathematischer Ableitung und anschließender Gaußanpassung die jeweilige Kreuzkorrelation bestimmt werden, welche in einem Bereich von $50 - 100\text{ fs}$ eingestellt wurde. Der synchrone Durchgang von beiden Pulsen durch den Rutil-Kristall, welcher durch den steilsten Signalanstieg gekennzeichnet ist, wurde als sogenannter Zeitnullpunkt definiert.

Bei der Verwendung eines Weißlichtkontinuums als Probe-Puls kommt es zu unterschiedlichen Laufzeitdifferenzen für die einzelnen spektralen Anteile. Dies führt ebenfalls zu einer Wellenlängenabhängigkeit des Zeitnullpunktes zwischen dem Anregungs- und dem Abfragepuls. Für die Korrektur dieser sogenannten wellenlängenabhängigen Zeitnullpunktsdispersion wurde wiederum der Effekt der Zweiphotonenabsorption im Rutil-Kristall verwendet. [157][158]

Im Wesentlichen wurden drei verschiedene Systemarten auf ihre ultraschnelle Dynamik hin untersucht. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Hauptsächlich wurde an den gefärbten Photoelektroden im Ultrahochvakuum (UHV) die Elektronen-Injektionsdynamik und die frühe Rekombination bis hinein in den Nanosekunden-Bereich untersucht. Dazu wurden die Proben unverzüglich nach ihrer Präparation, welche in *Kapitel 6* detailliert beschrieben wird, auf einem speziell angefertigten Probenträger fixiert und in eine UHV-Kammer überführt mit einem Druck von typisch 10^{-9} mbar , deren Fenster für fs -Laserpulse geeignet sind.⁹ Für eine erleichterte Bestimmung des räumlichen und zeitlichen Überlapps von Pump- und Probe-Puls direkt am Ort der Probe wurde ein Pinhole und Rutil-Einkristall mit auf dem Probenträger befestigt. Dabei konnte eine identische Strahlen-Geometrie mit Hilfe eines Klappspiegels jeweils in die UHV-Kammer, als auch davor projiziert werden. Der Probenträger wurde mit einem Manipulator nahezu senkrecht bezüglich beider Achsen zum Probe-Strahl ausgerichtet. Die jeweilige Photoelektrode wurde bei unveränderter Strahlenlage durch den Manipulator in den Strahlengang gebracht.

Die „transparenten Zellen“, welche in *Abschnitt 6.4* genauer beschrieben werden, wurden außerhalb der UHV-Kammer vermessen. Dazu wurden sie jeweils einzeln mit einer Klammer nahezu senkrecht zum Probe-Strahl ausgerichtet am Ort des räumlichen Überlapps, welcher zuvor mit einem Pinhole und einem Rutil-Kristall eingestellt worden war.

⁸ Der hier verwendete Autokorrelator-Eigenbau und die Methode selbst werden in den vorangegangenen Arbeiten von *R. Ernstdorfer* [151] und *A. Neubauer* [153] ausführlicher beschrieben.

⁹ Das spezielle Design und die erweiterten Möglichkeiten dieser UHV-Kammer sind in der Arbeit von *R. Ernstdorfer* [151] detailliert beschrieben. Innerhalb dieser Studie wurde sie nur im stabilisierten UHV-Bereich genutzt.

Die Bestimmung der spektralen Lage der elektronisch angeregten Zustände der untersuchten Farbstoff-Moleküle in Lösung erfolgten in verschleißbaren, planparallelen Quarzglas-Küvetten vom Typ *SUPRASIL* des Herstellers *Hellma* mit einer Dicke von 1 cm und einer Farbstoffkonzentration von 10^{-5} mol/l. Bei diesen Messungen war die Zeitauflösung von untergeordneter Bedeutung. Sie dienten vielmehr einer erleichterten Zuordnung der absorbierenden Spezies.

5.2.2 THz-Spektroskopie (OFTP)

Für die Untersuchung elektronischer Übergänge mit sehr kleinen Energien auf der Energieskala von einigen wenigen Millielektronenvolt (*meV*) wie beispielsweise der Anregung von Intrabandübergängen von freien oder nur schwach-gebundenen Ladungsträgern innerhalb eines Halbleiters oder Phononen in einem Kristallgitterverband ist die OFTP-Spektroskopie gut geeignet, da die verwendete Terahertzstrahlung in eben jenem Energiebereich liegt. [159] Per Definition liegt Terahertzstrahlung in etwa in einem Wellenlängenbereich des elektromagnetischen Spektrums von einigen hundert Mikrometern bis hin hinzu einigen Millimetern ($1\text{ mm} \cong 0,3\text{ THz} \cong 1\text{ meV}$) und kann damit dem fernen IR-Bereich zugeordnet werden und reicht auf der energiearmen Seite bis in den Mikrowellenbereich hinein. [160] Terahertzstrahlung durchdringt damit viele unpolare Materialien und organische Materie bei nur geringsten Wechselwirkungen, wirkt jedoch im Falle einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung aufgrund ihrer geringen Photonenenergie nicht ionisierend, erwärmt diese jedoch. Sie wird unter anderem von Wasser absorbiert und Metallen reflektiert. Daher sind ihren Anwendungen Grenzen gesetzt, schon durch die Gegenwart von Luftfeuchtigkeit und durch die Schwierigkeiten einer direkten Detektion.

Im Folgenden werden die Funktionsweise und der Aufbau des OFTP-Setups beschrieben, wie es für die Charakterisierung der Farbstoff-Halbleiter-Grenzflächen innerhalb dieser Arbeit zum Einsatz kam und schematisch in *Abbildung 5.4* dargestellt ist. Tieferreichende Beschreibungen von der Erzeugung und Detektion kohärenter THz-Pulse für die zeitaufgelöste Terahertz-Spektroskopie sind in der Arbeit von C. Winnewisser zu finden. [161] Weitere Details zum Setup¹⁰, zu den Wechselwirkungen von THz-Strahlung mit vergleichbaren Materialsystemen und zum weiteren Informationsgehalt der erhaltenen Spektren sind der Arbeit von C. Strothkämper zu entnehmen, welche zeitgleich am HZB entstand. [162]

Für eine dünne Probe ist die relative, Licht-induzierte Transmissionsänderung für elektrische Felder $\Delta E(\omega)/E(\omega)$ proportional zur induzierten optischen Leitfähigkeit $\Delta\sigma(\omega, t)$. [163][164] Für die zeitaufgelöste Detektion der sich ändernden Photoleitfähigkeit bedeutet das vereinfacht, dass der THz-Puls für jede Verzögerungszeit komplett abgetastet werden muss. Dies führt zu langen Messzeiten und ist wenig praktikabel, wenn das Signal aufgrund einer sehr geringen induzierten Veränderung in der Photoleitfähigkeit sehr klein ist. Daher wurden die Transienten bei der fixierten Maximal-Amplitude der THz-Welle aufgenommen, was

¹⁰ An der praktischen Umsetzung des OFTP-Setups und der Durchführung der Experimente war maßgeblich *Christian Strothkämper* beteiligt.

näherungsweise zum identischen Ergebnis führt. [160] Die lichtinduzierte Änderung der Photoleitfähigkeit kann beschrieben werden mit:

$$\Delta\sigma = e(n_e\mu_{e-} + n_p\mu_{p+}) \quad (55)$$

Hierin ist e die Elementarladung, n_e die Konzentration der Elektronen mit ihrer Beweglichkeit μ_{e-} und n_p die Konzentration der Löcher bzw. Kationen mit ihrer Beweglichkeit μ_{p+} . Im Allgemeinen kann der Beitrag von zeitabhängigen Änderungen in der Dichte und der Mobilität der Ladungsträger zur Photoleitfähigkeit nicht getrennt werden, daher wurde der Einfluss einer Mobilitätsänderung vernachlässigt. Die in dieser Arbeit gezeigt THz-Dynamiken sind als Realteil der Photoleitfähigkeit dargestellt, welche über den gesamten Frequenzbereich gemittelt wurden für ein verbessertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Die Signale wurden mittels Lock-In-Technik verstärkt, wobei „Zweig 1“ und „Zweig 2“ durch zwei verschiedene mechanische „Chopper“ (*New Focus, Modell 3501*) mit verschiedenen Frequenzen modelliert wurden. Die Computer-gestützte Signalaufnahme erfolgte wie bei der TA durch einen Software-Lock-In mit Hilfe einer Mehrkanal-DAQ-Schnittstellenkarte (*National Instruments, Modell NI-9239*). Die Datenaufzeichnung und Ansteuerung der verschiedenen Baugruppen wurde durch ein selbst-programmiertes Interface auf *LabVIEW*-Basis umgesetzt.

Für die Durchführung der OPTP-Experimente wurde der fundamentale 800 nm-Laserstrahl mittels zweier Strahlteiler in drei verschiedene Zweige aufgeteilt, wobei der Hauptanteil etwa zu gleichen Anteilen in „Zweig 1“ für die Erzeugung der THz-Strahlung (Probe) und in „Zweig 2“ für die Erzeugung der Anregungs-Pulse (Pump) verwendet wurde. „Zweig 3“, der den geringsten Anteil der Fundamentalen erhielt, diente als „Abtaststrahl“ des THz-Strahles nach Probendurchgang. Die Veränderungen der Eigenschaften dieser Abtastpulse aus „Zweig 3“ durch die THz-Pulse, die ihrerseits durch den Einfluss der Pump-Pulse innerhalb der Probe verändert wurden, stellten quasi die Observable dar, die detektiert wurde, obgleich dieser Zweig nicht direkt mit der untersuchten Probe interagierte. Der Bereich, in welchem die THz-Strahlung generiert und detektiert wurde, war durch eine „äußere Kammer“ von Umgebungsatmosphäre abgetrennt und wurde vor und während der Experimente mit getrockneter Luft gespült, um absorbierende Luftfeuchtigkeit auszutreiben. Die THz-Strahlung selbst wurde nach dem Prinzip der Differenzfrequenzmischung durch Fokussierung der 800 nm-Fundamentalen in einen [110]-orientierten Zinktelluridkristall (ZnTe) als nicht-lineares Medium erzeugt. [165] Die optische Gleichrichtung innerhalb des ZnTe-Kristalles führte zu mehrzyklischen, breitbandigen elektromagnetischen Pulsen in einem Bereich von etwa 0,5 THz bis 2,5 THz. Diese dispergierenden Pulse wurden über ein Paar Parabolspiegel gesammelt und am Ort der Probe auf einen kreisrunden Durchmesser von etwa 1 mm FWHM fokussiert.¹¹ Ein Filter aus hoch-dichtem Polyethylen (HDPE), welches transparent für THz-Strahlung in diesem Bereich ist, zwischen diesem ersten Parabolspiegelpaar schirmte jegliches,

¹¹ Der Durchmesser des THz-Spots am Ort der Probe wurde über den Signalanstieg eines pyroelektrischen LiTaO₃-THz-Detektors (Modell SPH-62, Hersteller *Gentec-EO Inc.*) ermittelt, der in X- und Y-Richtung durch den THz-Strahl gefahren wurde, wobei die Z-Achse dem Strahlenverlauf entspricht.

verbliebenes Laserlicht im UV/Vis/NIR-Bereich von der Probe ab. Ein zweites, identisches Parabolspiegelpaar rekollimierte und fokussierte den THz-Strahl in einen zweiten [110]-orientierten ZnTe-Kristall nach Probendurchgang. Ein weiterer HDPE-Filter dazwischen blockte seinerseits vom Anregungsstrahl stammendes Laserlicht. In diesem ZnTe-Kristall wurden die THz-Pulse elektro-optisch durch die Abtastpulse in Form des dritten Zweiges abgetastet, indem beide Zweige mit Hilfe eines polierten Si-Wafers als Spiegel, welcher transparent ist für THz-Strahlung aber die 800 nm-Pulse der Fundamentalen reflektiert, kollinear im Kristall überlagert (fokussiert) wurden. Die p-polarisierten THz-Pulse induzierten dabei eine veränderte Doppelbrechung im Kristall basierend auf dem *Pockels-Effekt* mit geänderten Brechungsindizes ($n \pm \Delta n$) entlang der Kristallachsen, wobei die Änderung Δn proportional zur Feldstärke E der p-polarisierten THz-Pulse ist. [166] Die linearpolarisierten Abtastpulse, welche nach dem Durchgang durch die vorgeschaltete $\lambda/2$ -Platte s-polarisiert waren, wurden beim Durchgang durch den ZnTe-Kristall elliptisch polarisiert. Durch die nachgeschaltete $\lambda/4$ -Platte wurden die Abtastpulse wieder linearpolarisiert, wobei die Polarisationsrichtung etwas gegenüber der ursprünglichen s-Polarisation verdreht war. Über ein *Wollaston-Prisma* wurden die Abtastpulse in ihre s- und p-polarisierten Komponenten zerlegt, welche anschließend getrennt mit zwei identischen Silizium-Photodioden detektiert wurden. Die relative Signaländerung zwischen diesen beiden Photodioden war somit proportional zur elektrischen Feldstärke E der THz-Pulse im ZnTe-Kristall.

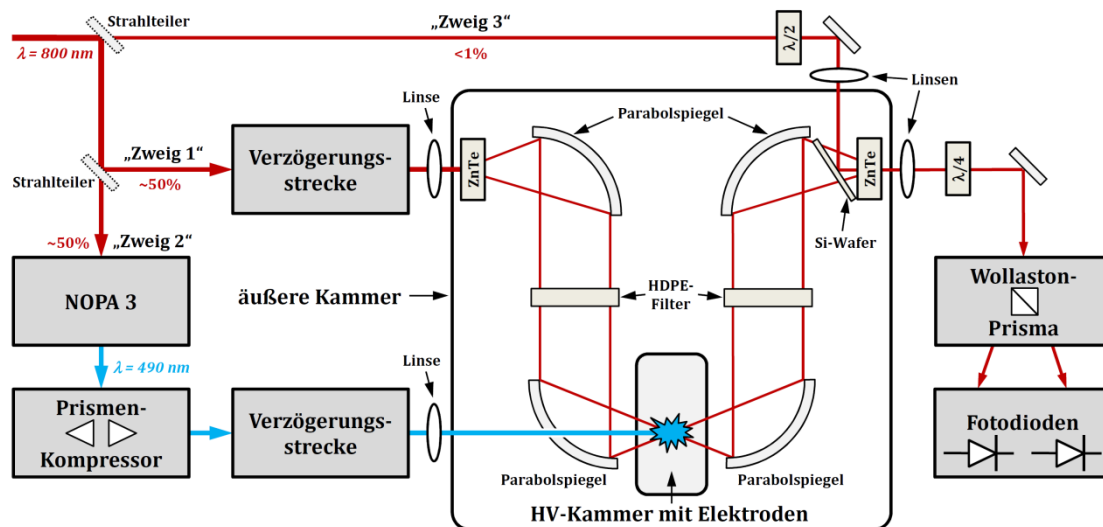


Abbildung 5.4: „Schaltplan“ des verwendeten OPTP-Setups mit den drei „Laserstrahl-Zweigen“ und den wichtigsten Bauelementen. Zentral ist überproportional der eigentliche THz-Bereich illustriert, der durch die „äußere Kammer“ von der Umgebung abgetrennt ist.

Für die Erzeugung der optischen Anregungspulse wurde in Analogie zu den in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen TA-Experimenten ein weiterer NOPA (3) eingesetzt, welcher prinzipiell baugleich war zum Eigenbau-NOPA 2 aus dem TA-Setup, wo auch kurz die Funktionsweise dieser Baugruppe erläutert wird. Aufgrund einer geringeren Ausgangsleistung in „Zweig 2“ ($\sim 50\%$) im Vergleich zum „Pump-Zweig 2“ ($\sim 85\%$) war der Output dieses NOPAs auf der energiereichen Seite auf 490 nm bei gleichzeitig

vertretbaren Anregungsenergien limitiert, um aufgrund des notwendigen Photonenmanagements gleichzeitig THz-Strahlung im interessanten Energiebereich erzeugen zu können. Über einen nachfolgenden Prismen-Kompressor wurden die Pump-Pulse spektral selektiert und zeitlich komprimiert. Die resultierenden Anregungspulse hatten eine spektrale breite von etwa 20 nm FWHM und typische Pulsenergien von etwa 100 nJ. Im OPTP-Setup waren zwei mechanische Verzögerungsstrecken verbaut, mit welchen die Pulslaufzeiten von „Zweig 1“ und „Zweig 2“ variiert werden konnten. Die Verzögerungseinheiten bestanden wie im TA-Setup aus je einem Präzisions-Linearstellisch vom Typ M-531 der Firma *Physikinstrumente (PI) GmbH*, auf welche je ein geeigneter Retroreflektor montiert war. Die Zeitinformation wurde durch relative Verzögerung des Pump-Pulses (Zweig 2) zum Abtastpuls (Zweig 3) gewährleistet. Mit der Verzögerungsstrecke in „Zweig 1“ wurden die Laufzeiten zwischen THz-Puls und Abtastpuls synchronisiert, sodass sichergestellt werden konnte, dass jeder Teil des THz-Wellenpakets mit der zu untersuchenden Probe bei derselben Verzögerungszeit wechselwirkte. Die Zeitauflösung des OPTP-Setups wurde per Intensitäts-Kreuzkorrelation am Ort der Probe aus dem schnellsten beobachteten, resonanten Signalanstieg eines ZnTe-Wafers zu etwa 570 fs bestimmt. Dieser Signalanstieg definierte auch den sogenannten Zeitnullpunkt. Die Pump-Pulse wurden durch eine Bohrung im zweiten Parabolspiegel auf die jeweilige Probe fokussiert und kollinear mit dem THz-Strahl zur Deckung gebracht, wobei die Maximalamplitude des ZnTe-Signals den maximalen räumlichen Überlapp anzeigte. Der kreisrunde Durchmesser des Pump-Spots am Ort der Probe wurde mit Hilfe des bereits in *Abschnitt 5.2.1* erwähnten Laserstrahl-Tomograph-Eigenbaus auf etwa 1,5 mm eingestellt.

Die OPTP-Messungen erfolgten ausschließlich an den gefärbten Photoelektroden bei Raumtemperatur in einer speziell angefertigten mobilen Hochvakuumkammer mit für THz-Strahlung transparenten Quarzfenstern bei einem Druck von $< 5 \cdot 10^{-4}$ mbar, welche auch für die TRPL- und PIA-Messungen zum Einsatz kam. Dabei waren die Proben senkrecht zu den kollinearen Pump- und Probe-Strahlen ausgerichtet.

5.3 Lichtinduzierte Absorptions-Spektroskopie (PIA)

Um das auf den niedrigen Nanosekunden-Bereich begrenzte Zeitfenster der fs-zeitaufgelösten Laserspektroskopie bis in den hohen Mikrosekunden-Bereich hinein zu erweitern, wurde im Rahmen der Forschungs-Kollaboration mit der *SONY Deutschland GmbH* eine Apparatur für PIA-Messungen (engl. „*photo-induced absorption*“, PIA) aufgebaut und eingesetzt. Durch PIA-Messungen wird prinzipiell die Rekombinations- und Regenerations-Dynamik des molekularen Absorbers durch Verfolgung seines kationischen Zustandes zugänglich, sofern dieser im adressierbaren Vis/NIR-Bereich absorbiert. Dabei gelten im Wesentlichen die gleichen physikalischen Grundlagen für die elektronischen Übergänge der Moleküle wie für die stationäre Absorptionsspektroskopie, auf welche im *Abschnitt 5.1* kurz eingegangen wurde. Das PIA-Setup muss dabei prinzipiell die gleichen Anforderungen erfüllen, wie die TA in *Abschnitt 5.2.1*, wobei die technischen Anforderungen aufgrund der erforderlichen Zeitauflösung, welche um Größenordnungen geringer ausfallen kann, dementsprechend auch weniger hoch ausfallen. Die zu untersuchende Probe wird hier

mit einem gepulsten Laser mit niedriger Repetitionsrate und Pulslängen im niedrigen Nanosekunde-Bereich angeregt und kontinuierlich mit einer Weißlichtquelle abgefragt. Die zeitliche Auflösung wird über schnelle Photodetektoren und die verwendete Elektronik hergestellt, was im Nanosekunden-Bereich technisch heutzutage kein allzu großes Problem darstellt. Die Observable wird quasi in Echtzeit beobachtet, welche hier die lichtinduzierte, wellenlängenabhängige Intensitätsänderung des kontinuierlich transmittierten Weißlichtspektrums ΔT_λ darstellt. Da diese lichtinduzierte Änderung des Transmissionssignals sehr klein ist im Vergleich zur Gesamt-Transmission ($\Delta T_\lambda / T_\lambda \ll 1$), ist diese proportional zur Menge der photogenerierten Absorber. Aufgrund der sehr geringen Intensität dieser Signaländerung, die sich noch unterhalb des Rauschlevels der Weißlichtquelle-Detektor-Kombination bewegte, waren einige hundert Iterationen notwendig, um diese sichtbar zu machen.

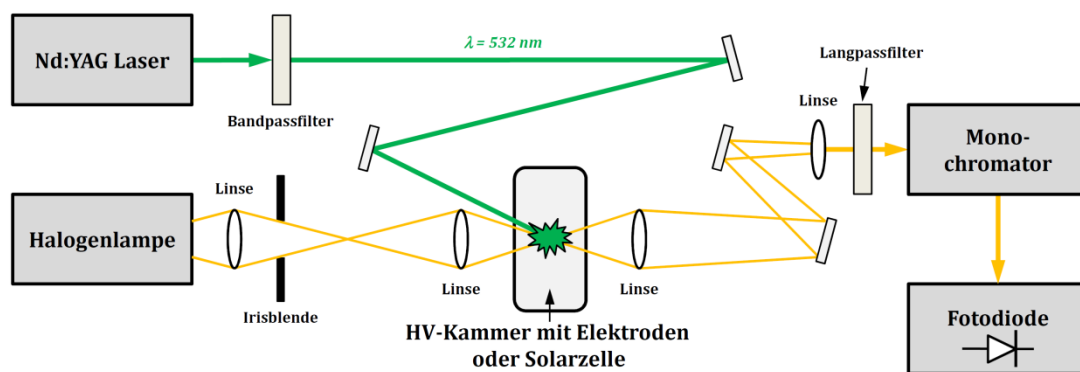


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung des eingesetzten PIA-Setups mit den wichtigsten Bauelementen.

Das PIA-Setup, dessen Aufbau schematisch in *Abbildung 5.5* dargestellt ist, wurde im Transmissionsmodus betrieben. Als Weißlichtquelle wurde eine Halogenlampe vom Typ 6550/A0 vom Hersteller *Philips* mit einer Nennleistung von 150 W eingesetzt, welche über ein stabilisiertes Niederspannungsnetzteil (Hersteller *fug*, Modell *NTN 350-12,5*) versorgt wurde. Die Halogenlampe konnte in dieser Kombination sehr stabil bei einer Leistung von 100 W betrieben werden, ohne dass es über die Zeit zu größeren Intensitätsschwankungen oder Fluktuationen innerhalb des Spektrums kam. Die Detektion erfolgte mit Hilfe einer Monochromator-Dioden-Kombination, wobei ein baugleicher Gitter-Monochromator der Firma *Newport* vom Typ *Oriel Cornerstone 74000* wie beim TA-Setup eingesetzt wurde. Durch Aperturanpassung konnte ein spektrales Auflösungsvermögen von $< 10 \text{ nm}$ realisiert werden. Das vorselektierte Weißlicht wurde über eine Silizium-Avalanche-Diode mit einer Ansprechzeit von 2 ns vom Typ *C30872* der Firma *RCA* detektiert. Das Signal wurde mit einem Spannungsverstärker vom Typ *DHVP-200* der Firma *Femto* um 60 dB verstärkt. Die Datenaufzeichnung erfolgte wiederum *LabVIEW*-basiert mit einem Oszilloskop der Firma *LeCroy* vom Typ *Waverunner HRO64Zi*, welches mit einer Bandbreite von 350 MHz betrieben wurde. Die Lichtanregung der jeweiligen Proben erfolgte direkt mit einem gepulsten Nd:YAG-Laser vom Typ *YM-R* von der Firma *InnoLas* bei einer

Wellenlänge von 532 nm mit typischen Pulslängen von 8 ns und einer Repetitionsrate von 10 Hz. Die ausschließliche Anregung der Proben bei 532 nm wurde mit einer Serie von Bandpass-Filtern sichergestellt. Ein eventuelles Detektieren von Pump-Streulicht wurde durch einen Langpassfilter (*Schottglas OG 570*) vor dem Monochromatoreingangsspalt eliminiert. In dieser Konstellation waren PIA-Messungen in einem Spektralbereich von etwa 600 – 1050 nm bei einer Zeitauflösung von typisch 25 ns FWHM umsetzbar, wobei das zugängliche Zeitfenster auf 500 μ s limitiert war. Beide Strahlen wurden in einem möglichst kleinen Winkel zum Überlapp gebracht. Der Durchmesser des Anregungslaserspots am Ort der Probe betrug etwa 3 mm FWHM bei typischen Pulsenergien von etwa 10 mJ. Das Weißlicht wurde auf die Probe fokussiert. Der kreisrunde Durchmesser dieses Fokus wurde zu etwa 2 mm bestimmt. Der räumliche Überlapp wurde mit Hilfe eines Pinholes eingestellt. Die Proben wurden für die Messungen senkrecht zum Weißlichtstrahl ausgerichtet.

PIA-Messungen wurden an den gefärbten Photoelektroden, deren Präparation in *Kapitel 6* beschrieben wird, in der speziell angefertigten mobilen Hochvakuumkammer mit Quarzfenstern, die auch für die OOTP und TRPL eingesetzt wurde, bei einem Druck von $< 5 \cdot 10^{-4}$ mbar bei Raumtemperatur durchgeführt. Die „transparenten Zellen“, welche im *Abschnitt 6.4* detailliert beschrieben werden, wurden einzeln in den Strahlengang gebracht und vermessen.

5.4 Photoelektronenspektroskopie (PES)

Um ein vollständigeres Bild von der Photoelektrodenoberfläche bzw. der Halbleiter-Absorber-Grenzschicht zu erhalten, wurde Photoelektronenspektroskopie (PES) eingesetzt, welche eine der wichtigsten Methoden im Bereich der Oberflächenanalytik darstellt. Mit diesem vielseitigen Werkzeug können mit höchster Oberflächenempfindlichkeit die elektronische Struktur, chemische Bindungsverhältnisse und die chemische Zusammensetzung eines Materialsystems charakterisiert werden. Photoelektronenspektroskopie und deren Variationen werden detailliert in diversen, einschlägigen Literaturquellen beschrieben. [167][168] Im Folgenden wird nur kurz die Funktionsweise beschrieben.

Basierend auf dem äußeren Photoeffekt, werden bei dieser Methode oberflächennahe Elektronen durch Photonen hoher Energie aus dem Materialsystem entfernt und deren kinetische Energie gemessen. Aus der aufgezeichneten kinetischen Energieverteilung und der bekannten (monochromatischen) Anregungsenergie können Rückschlüsse auf die Bindungsenergie und die Zustände gezogen werden, aus denen die detektierten Elektronen entfernt wurden. So ist das Auftreten bestimmter Bindungsenergien und Bindungsenergiemuster typisch für bestimmte chemische Elemente, im Falle von detektierten Elektronen aus (Atom-)kernnahen Zuständen. Folgend auf die Absorption von Photonen der Anregungsstrahlung werden elektronische Übergänge von bindenden (besetzten) zu nicht-bindenden (unbesetzten) Zuständen außerhalb des Materials hervorgerufen, wobei die Anregungsenergie höher sein muss als die Austrittsarbeit des zu untersuchenden Materials, um die Elektronen aus dem Material extrahieren und mit einer gewissen kinetischen Energie zum Detektor beschleunigen zu können. In Abhängigkeit von der Anregungsenergie wird die PES – auch historisch bedingt aus der Verfügbarkeit der

Anregungsquellen – in Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) mit niedriger und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) (von engl. „x-ray radiation“ für Röntgenstrahlung) mit hoher Anregungsenergie unterteilt. Aufgrund der Photonenenergie ist die UPS bei einer hohen Oberflächenempfindlichkeit limitiert auf Valenzbandzustände, während mit der XPS auch energetisch tieferliegende, kernnahe Zustände adressiert werden können. Mit der Verfügbarkeit von Synchrotron-Strahlung aus Großgeräten wie z.B. Elektronenspeicherringen, welche kontinuierlich über einen weiten Energiebereich erzeugt werden kann, und damit quasi die Bereitstellung beliebig-wählbarer Anregungsenergien gewährleistet, verschwimmen die Grenzen zwischen UPS und XPS allerdings.

Die kinetische Energie $E_{kin,P}$ eines aus dem Materialverbund der Probe herausgelösten Elektrons ist gegeben aus der Differenz der Anregungsenergie $E_{ex} = h\nu$, der Bindungsenergie $E_{B,P}$ und der Austrittsarbeit ϕ_P aus der Probe

$$E_{kin,P} = h\nu - E_{B,P} - \phi_P \quad (56)$$

mit

$$\phi_P = E_{Vak} - E_F \quad (57)$$

wobei E_F die Fermienergie der Probe ist und E_{Vak} die sogenannte Vakuumenergie, die definiert ist als die Energie der Elektronen, bei der sie keine kinetische Energie besitzen ($E_{kin} = 0$), sondern ihre Energie allein durch ihre ortsabhängige potentielle Energie beschrieben wird. Die Vakuumenergie ist abhängig von der Probenoberfläche und wird durch Oberflächenadsorbate beeinflusst. [124][169] Die Fermienergien von Probe und Analysator, mit dem die Elektronen energieselektiert registriert werden, werden durch den Aufbau eines Kontaktpotentials $\Delta\phi$ aufgrund unterschiedlicher Austrittsarbeiten zwischen der Probe ϕ_P und dem Analysator ϕ_A aneinander angepasst. Damit ist die kinetische Energie der Elektronen beim Austritt aus der Probe $E_{kin,P}$ in der Regel verschieden von der detektierten kinetischen Energie am Analysator $E_{kin,A}$. Die gemessene kinetische Energie am Analysator ist damit

$$E_{kin,A} = h\nu - E_{B,P} - \phi_P - (\phi_A - \phi_P) = h\nu - E_{B,P} - \phi_A \quad (58)$$

und damit unabhängig von der Austrittsarbeit der untersuchten Probe. Per Definition ist die Bindungsenergie von Elektronen am Fermilevel gleich null und damit eine Kalibration mit einer Referenzprobe (meistens ein Gold- oder Silberstandard) möglich, womit sich ein absoluter Wert für die Austrittsarbeit des Analysators ϕ_A bestimmen lässt. Die Austrittsarbeit der Probe kann bestimmt werden aus der energetischen Position der sogenannten Sekundärelektronenkante E_{SE} , bei der die kinetische Energie der Elektronen gleich null ist ($\phi_P = h\nu - E_{SE}$), wie bereits weiter oben erwähnt.

Im Rahmen dieser Studie wurden PES-Messungen an zwei verschiedenen Standorten durchgeführt. Der Hauptteil der Messungen fand in der Arbeitsgruppen-eigenen Heim-Apparatur im HZB am Standort Wannsee statt. Hierbei handelte es sich um eine kommerzielle, kombinierte UPS/XPS-Anlage der Firma SpecsLab. Als Anregungsquellen stand dort für UPS-Experimente eine Helium-Gasentladungslampe

mit zwei verschiedenen Emissionslinien zur Verfügung: Zum einen die Helium-I-Linie (He I) mit einer Energie von 21,22 eV und zum anderen im Helium-II-Linie (He II) mit einer Energie von 40,81 eV. Für XPS-Experimente mit einer Anregung im (harten) Röntgenbereich wurde eine Aluminium K_α -Quelle ($Al K_\alpha$) herangezogen mit einer Anregungsenergie von 1486,6 eV. Als Detektor diente ein Elektronen-Multiplier vom Typ *Phoibos 150* der Firma *SpecsLab*, der mit einer Strom-Versorgungseinheit vom Typ *HSA 3500* vom gleichen Hersteller betrieben wurde. Die Anlage wurde im sogenannten „Constant-Analyzer-Energy“ Modus (CAE-Modus) mit einer sogenannten „Pass-Energie“ von 2 V betrieben. Durch das Anlegen einer Beschleunigungs-Spannung (Bias-Spannung) von 4 V, wurde bei Messungen der Austrittsarbeit sichergestellt, dass alle emittierten Elektronen den Detektor erreichen konnten. Für die Bedienung der Messapparatur wurde die dazugehörige Messsoftware genutzt, welche das gemessene Signal als Elektronen-Zählrate in Abhängigkeit der entsprechenden Energie ausgab. Diese Energie konnte als kinetische oder Bindungsenergie ausgegeben werden. Die Umrechnung erfolgte intern. Eine Kalibrierung erfolgte in regelmäßigen Intervallen mit einem Goldstandard. In der Analysekommerz herrschte ein Druck von $\sim 2 \cdot 10^{-10}$ mbar. Während der Messungen unter He I-Anregung erhöhte sich, aufgrund des einfließenden Gases zur Gasentladung, der Druck auf $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ mbar und unter He II-Anregung auf $\sim 5 \cdot 10^{-9}$ mbar. In der Schleusenkommerz konnte ein Druck von $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ mbar erreicht werden. In diese Schleusenkommerz wurde am Tage vor den jeweiligen Messung jeweils ein Probenträger mit bis zu vier frisch-präparierten und gut kontaktierten Photoelektroden aus Luft eingeschleust und über Nacht evakuiert. Die Präparation der gefärbten Photoelektroden ist in Kapitel 6 detailliert beschrieben.

Ergänzende Messungen sind am Synchrotron-Ring *BESSY II* der *Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung (BESSY)* entstanden, wobei der Vorteil gegenüber der *HZB-Heim-Apparatur* hauptsächlich in der Verfügbarkeit von freiwählbaren Anregungsenergien bei höheren Intensitäten lag. Diese Messungen erfolgten an zwei verschiedenen Strahlrohren (engl. „beamlines“) mit unterschiedlichen Anregungsenergiefenstern: U49-2/PGM2 ($h\nu = 80 - 1500$ eV) für XPS-äquivalente Kernelektronen-Spektroskopie und TGM-7 ($h\nu = 14 - 120$ eV) für UPS-äquivalente Valenzband-Spektroskopie. Die Messungen wurden in der sogenannten *SoLiAS*-Apparatur der *TU-Darmstadt* durchgeführt, welche an die jeweiligen Strahlrohre angedockt werden konnte. Dabei handelte es sich um eine speziell designte, nicht-kommerzielle PES-Apparatur für die Analyse fest/flüssig Grenzflächen (engl. „solid liquid analysis system“, *SoLiAS*) mit einem Basisdruck von 10^{-10} mbar. Die *SoLiAS* bot dabei die Möglichkeit, neben der Vermessung von standardmäßig an Luft präparierten und transferierten Photoelektroden auch „saubere“, nicht-belegte Photoelektroden zu vermessen und darüber hinaus die Möglichkeit einer sogenannten *in situ* Präparation der Oberfläche unter Ausschluss jeglicher Umwelteinflüsse. Für diesen Zweck konnten Elektroden einzeln auf einen Probenträger montiert bei einer Temperatur von etwa $\sim 400^\circ\text{C}$ direkt ins UHV transferiert werden und mittels eines komplexen Manipulator- und Vakuumkammer-Systems unter Argon-Atmosphäre mit Lösungsmittel, Farbstoff und Elektrolyt belegt werden. Details zu dieser Apparatur und zur Probenpräparation sind in der Arbeit von *K. Schwanitz* und bei *Mayer et al.* zu finden. [170][171] Die Photoelektroden und die verwendeten Farbstofflösungen werden in den Abschnitten 6.2 und 6.3 genauer beschrieben.

6 Probenpräparation

In diesem Kapitel wird zuerst auf die Halbleitersysteme und deren Eigenschaften eingegangen, aus denen die innerhalb dieser Studie verwendeten nano-strukturierten Photoelektroden aufgebaut sind. Deren Präparation und Charakterisierung auf geeigneten Glassubstraten ist im Anschluss daran beschrieben, wobei eine Brücke zu den Anforderungen der Analysemethoden in *Kapitel 5* geschlagen wird. Der Färbungsprozess dieser Photoelektroden mit verschiedenen Absorbermolekülen für die Schaffung der zentralen Farbstoff/Halbleiter-Grenzfläche wird detailliert im Folgenden dargelegt. Abschließend wird auf den Aufbau kompletter, kontaktierbarer Farbstoffsolarzellen für die photovoltaische Charakterisierung und deren Unterschiede zu den Photoelektroden eingegangen. Außerdem werden spezielle „transparente Zellen“ vorgestellt, die eine spektroskopische Analyse ermöglichen.

6.1 Verwendete Halbleitermaterialien

Sowohl Titandioxid (TiO_2) als auch Zinkoxid (ZnO) sind vielseitig einsetzbare und bis heute ausführlich untersuchte Metalloxide, die im täglichen Leben allgegenwärtig sind, natürlich in verschiedenen Modifikationen vorkommen aber auch für spezielle Zwecke synthetisch hergestellt werden. Diese stabilen, preisgünstigen und nicht-giftigen Oxide finden vielfältige Verwendung u.a. als Farbstoffpigment in Farben, sind Bestandteil von Kosmetik- und Arzneimitteln, wie beispielsweise Zahnpasta und Sonnencreme, werden in der Industrie als Photokatalysator in der heterogenen Katalyse, als Gassensor und als Beschichtungsmaterial von optischen Bauelementen eingesetzt oder wie im Kontext dieser Arbeit als Photoelektrode in Farbstoffsolarzellen. Die Beschreibung dieser Materialsysteme erfolgt zunächst anhand ein-kristalliner Kristallstrukturen, welche sich weiter unten auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten mikro-kristallinen Nanostrukturen übertragen lässt.

6.1.1 Titandioxid (Anatas)

Neben amorphem TiO_2 existieren hauptsächlich drei kristalline Modifikationen dieses Halbleitermaterials unter Standardbedingungen: Rutil, Anatas und Brookit. Aber nur Rutil und Anatas spielen eine wichtige Rolle in der Anwendung. Beide weisen eine tetragonale Symmetrie auf, in welcher die Ti-Atome sechsfach zu O-Atomen koordiniert sind, aber unterschiedliche Raumgruppen (Rutil: $D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$, Anatas: $D_{4h}^{19} - I4_1/amd$). [172] Dagegen besitzt Brookit eine orthorombische Symmetrie mit der Raumgruppe $D_{2h}^{15} - Pbca$. Die durchschnittliche Ti-O-Bindungslänge steigt in der Reihenfolge Rutil < Brookit < Anatas, was Anatas zur Modifikation mit der geringsten Dichte und Rutil zur Modifikation mit der höchsten Dichte unter den Titandioxid-Kristallstrukturen macht. Während Brookit unter Standardbedingungen eine vergleichsweise instabile Modifikation darstellt, sind Anatas und Rutil thermodynamisch stabil, wobei Rutil die stabilste und natürlich häufigste Modifikation ist, welche in der Hitze erst bei Temperaturen von $> 1800^\circ\text{C}$ zu schmelzen beginnt. [173] Die Anatas-Phase wandelt sich vor dem Schmelzen in einem Temperaturbereich

von etwa 700°C – 1000°C in die Rutil-Phase um, abhängig von Kristallgröße und eventuellen Verunreinigungen. [174][175] Die thermodynamische Instabilität von Anatas gegenüber Rutil ist in der Position der jeweiligen Sauerstoffatome begründet, dem Hauptunterschied zwischen den beiden Modifikationen, welche zu einem geringeren durchschnittlichen Abstand zwischen den Titanatomen im Anatas führt. Sowohl Rutil als auch Anatas gehören zu Kristallmodifikationen mit großer Bandlücke und sind daher für Licht im sichtbaren Bereich transparent im Falle defektarmer Einkristalle. Im Gegensatz zu anderen Halbleitern mit vergleichbaren Bandlücken, zeigt Titandioxid keine Photodegradation im Falle direkter Band-Band-Anregung im UV-Bereich. [176] Anatas besitzt eine geringfügig größere indirekte Bandlücke (3,2 eV) im Vergleich zu Rutil (3,0 eV), was einer negativeren Verschiebung des Leitungsbandes um 0,2 eV im Anatas zugeschrieben werden kann, was zu einer höheren Lage der Fermi-Energie führt und damit zu einer größer-möglichen Leerlaufspannung (*siehe Abschnitt 2.4*). [177][178][179] Außerdem ist Anatas eine sehr viel größere Beweglichkeit für Elektronen ($\mu = 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) im Vergleich zu Rutil ($\mu = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) zu eigen, weshalb es sich besser für eine Verwendung in Farbstoffsolarzellen qualifiziert. [172][180]

Die Bildungsenergien der Kristalloberflächen erlangen eine zunehmende Bedeutung im Falle kleinerer Korngrößen, wie sie in mesoporösen Schwammschichten in Farbstoffsolarzellen vorliegen, da diese kleineren Kristalle einen höheren Oberflächenanteil besitzen. Für Anatas ist die (101)-Oberfläche die thermodynamisch stabilste, gefolgt von der (100) und der (001)-Oberfläche. [181][182] Die (101)-Oberfläche trägt dabei einen Anteil von etwa 94% der gesamten Anatas-Kristalloberfläche, nicht zuletzt, da die eigentlich stabile (100)-Oberfläche nicht bei Kristallen in Erscheinung tritt, da sie einer Rekonstruktion durch Mikro-Facettierung unterliegt, welche wiederum zu Ausbildung von (101)-Oberflächen führt. [177][183] Für Rutil stellt thermodynamisch die (110)-Oberfläche die stabilste dar, gefolgt von der (100) und der (101)-Oberfläche. [184] Dabei hat die (110)-Oberfläche hier nur einen vergleichsweise geringen Anteil von etwa 56% an der Gesamtoberfläche. Für einen makroskopischen Kristall ist die durchschnittliche Oberflächen-Bildungsenergie durch die Summe der freiliegenden Oberflächen-Energien gegeben, welche mit ihrem entsprechenden Anteil gewichtet sind. Damit ergibt sich für Anatas-Einkristalle ($0,90 \text{ J/m}^2$) eine etwa um 20% geringere Oberflächen-Energie als für Rutil-Einkristalle ($1,09 \text{ J/m}^2$). [181] Daraus folgt, dass für Korngrößen unterhalb eines bestimmten Grenzwertes Anatas die stabilere Modifikation darstellt, da hier die Oberflächen-Energien, welche auch von der chemischen Umgebung und Verunreinigungen auf der Oberfläche abhängen, eine größere Rolle spielen, als die internen Kristallgitter-Energien. [185][186][187] Eine scharfe Grenze, wann welche Modifikation genau die stabilste darstellt, lässt sich aufgrund von Variationen in den Bestimmungsmethoden, in der Kristallqualität und von Umgebungsparametern nur schwerlich bestimmen, übereinstimmend kann aber angenommen werden, dass unterhalb eines Kristall-Durchmessers von etwa 30 nm die Anatas-Phase thermodynamisch bevorzugt ist, während bei Kristall-Durchmessern ab etwa 200 nm die Rutil-Phase dominieren sollte.

Aufgrund der besseren Eignung für den Einsatz in Farbstoffsolarzellen und innerhalb dieser Studie fast ausnahmslos verwendeten Anatas-Modifikation als nanokristalline

Photoelektrode mit Partikelgrößen von weniger als 30 nm, wird ab hier bevorzugt auf selbige mit der Vorzugsoberfläche (101) eingegangen.

In *Abbildung 6.1(a)* ist die sogenannte *Wulff-Konstruktion* eines Anataskristalles im Gleichgewicht mit seinen stabilen, niedrig-indizierten Oberflächen dargestellt, von denen unter Standardbedingungen nur die (101) und die (001)-Oberfläche als Kristallgrenzen nach außen auftreten. In *Abbildung 6.1(b)* ist ein Modell der vorherrschenden, zerfurchten (101)-Oberfläche mit ihrem charakteristischen Sägezahn-Profil senkrecht zur [010]-Richtung gezeigt. Entlang der terminalen (101)-Oberfläche gibt es fünffach- und sechsfach-koordinierte Titanatome (Ti1 bzw. Ti2) neben zweifach- und dreifach-koordinierten Sauerstoffatomen (O1 bzw. O2). Abgesehen von Abbruchkanten und Stufen, an denen verschiedene Oberflächen aneinander grenzen und daher auch vierfach-koordiniertes Titan vorliegen kann, behalten alle anderen oberflächennahen Atome die vollständige Koordination bei, unter einer der Oberflächen-Relaxierung geschuldeten leicht geänderten Geometrie.

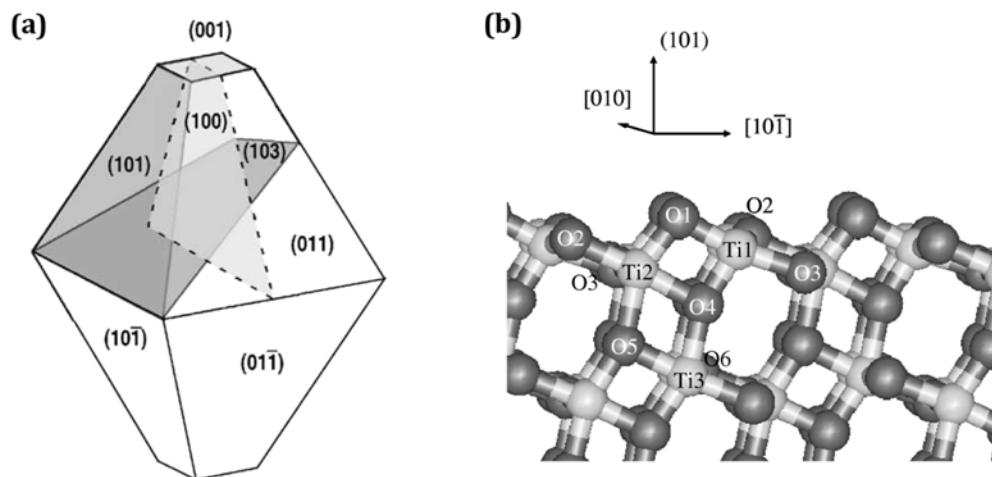


Abbildung 6.1: (a) Darstellung der Gleichgewichtsform eines TiO_2 -Kristalles in der Anatas-Modifikation mittels Wulff-Konstruktion. [183] (b) Struktur der stöchiometrischen, relaxierten (101)-Anatasoberfläche mit den verschiedenen Atomtypen. Identische Atome tragen die gleiche Bezeichnung. [181]

Im Ausschnitt der Anatasstruktur in *Abbildung 6.2* wird mittig die Elementarzelle mit vier Formeleinheiten hervorgehoben. Jedes Titanatom wird verzerrt oktaedrisch durch sechs Sauerstoffatome koordiniert, der axiale Ti-O-Abstand ist größer als der äquatoriale und es gibt drei unterschiedlich lange Oktaederkanten bzw. O-O-Abstände. Die Oktaeder sind über jeweils vier Kanten miteinander verbunden, im Gegensatz zum Rutil, bei dem die Verknüpfung über nur zwei Kanten erfolgt. Eine analoge Beschreibung ist eine verzerrt kubisch dichteste Sauerstoffatompäckung entlang der Raumdiagonalen mit der Schichtfolge ABC, in der die Hälfte der Oktaederlücken mit Titanatomen besetzt ist. Alternativ kann die trigonal planare Titankoordination der Sauerstoffatome betrachtet werden, welche weit außerhalb der Dreiecksmitten sitzen. An den kürzeren Ti-Ti-Kanten sind die Dreiecke zu Bändern parallel zur *a*- und *b*-Achse verknüpft, deren Richtung sich entlang *c* um 90° ändert.

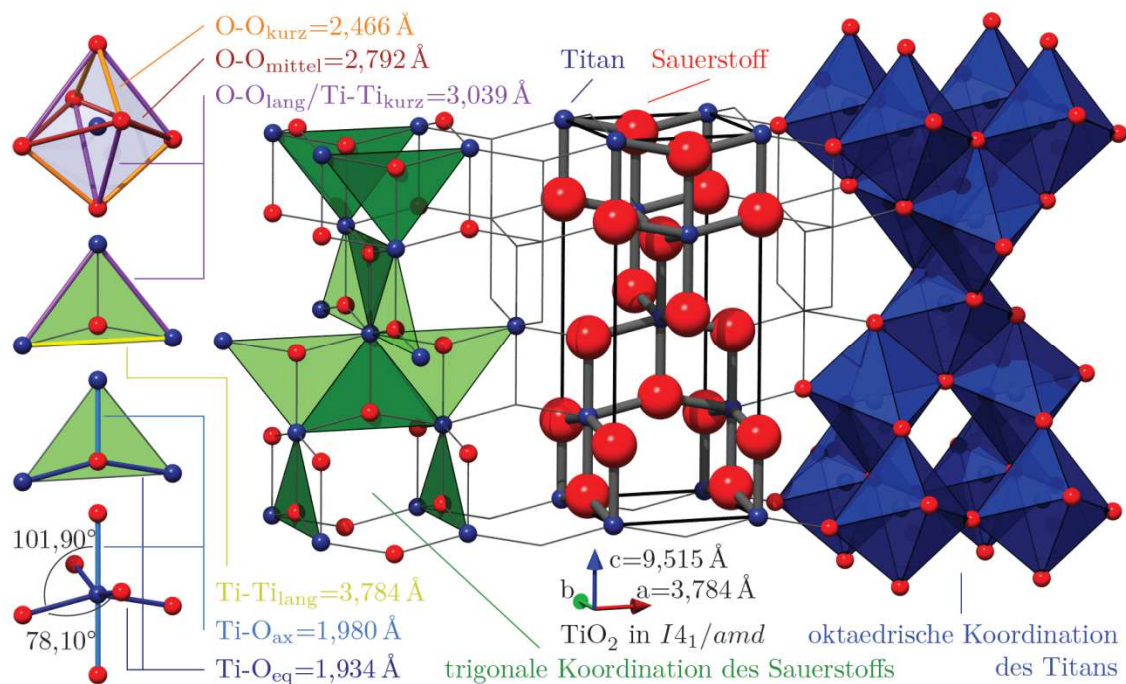


Abbildung 6.2: Kristallstruktur von Anatas (nach [188]): Willkürlicher Ausschnitt aus dem Kristallgitter, Hervorhebung der Einheitszelle (mittig), Darstellung der Koordinationspolyeder, sowie von Abständen und Winkeln im Gleichgewicht.¹²

Die Titan-Sauerstoff-Bindungen, welche hauptsächlich aus O 2p und Ti 3d Atomorbitalen ausgebildet werden, haben teilweise kovalenten aber einen ausgeprägteren ionischen Charakter. [189] Die Zustandsdichten für das Valenzband und das Leitungsband sind daher verschieden mit unterschiedlichen Beiträgen von den jeweils beteiligten Atomorbitalen. Vereinfacht dargestellt, besteht das Valenzband aus Beiträgen, die etwa zu 75% den O 2p Zuständen und zu etwa 25% den Ti 3d Zuständen zugeschrieben werden können, während das Leitungsband fast ausschließlich einem reinen Ti 3d Beitrag zugeschrieben werden kann. [190][191][192] Aufgrund des vorherrschenden ionischen Bindungscharakters können die Valenzorbitale auch durch O²⁻-Ionen und die Leitungsbandorbitale durch Ti⁴⁺-Ionen beschrieben werden.

Bei Raumtemperatur ist stöchiometrisches, undotiertes TiO₂ ein farbloser Isolator, nichtstöchiometrische, reduzierte TiO_{2-x}-Phasen mit einem kleinen Sauerstoffdefizit, die etwas Ti(III) enthalten, sind Halbleiter vom n-Typ. [193][194] Die Ausbildung von Ti(III) wird durch Sauerstoffvakancen (Fehlstellen) initiiert, welche sich reversibel bei reduziertem Druck oder erhöhter Temperatur durch Austritt molekularen Sauerstoffs einstellen. [195][196] Während der meisten Synthesen wird eine erhebliche Anzahl dieser Fehlstellen in die Kristalle und an deren Oberflächen eingebaut und damit die Leitfähigkeit erhöht, welche über Größenordnungen variieren kann, wobei den

¹² Die Abbildung 6.2 wurde im Rahmen dieser Studie bereits in der Diplomarbeit von Inara Thomas an der FU Berlin im FB Chemie mit dem Titel „Ladungsträgerdynamik von organisch/anorganischen Hybridstrukturen“ veröffentlicht und übernommen.

Oberflächen-Fehlstellen für nano-strukturiertes TiO_2 eine höhere Bedeutung beigemessen wird.

6.1.2 Zinkoxid (Zinkit)

ZnO kann in drei Kristallstrukturen existieren, als Wurtzit-, als Zinkblende- und als Natriumchlorid-Struktur, wobei nur die erstgenannte Wurtzit-Phase unter Standardbedingungen thermodynamisch stabil ist und natürlich als Zinkit (Rotzinkerz) vorkommt. ZnO in der kubischen Zinkblende-Modifikation kann nur durch synthetisches Wachstum auf einem ebenfalls kubischen Substrat stabilisiert werden, während die ebenfalls kubische Natriumchlorid-Modifikation nur unter hohem Druck erhalten werden kann. [29] Im Folgenden wird daher nur noch auf die relevante Wurtzit-Modifikation eingegangen.

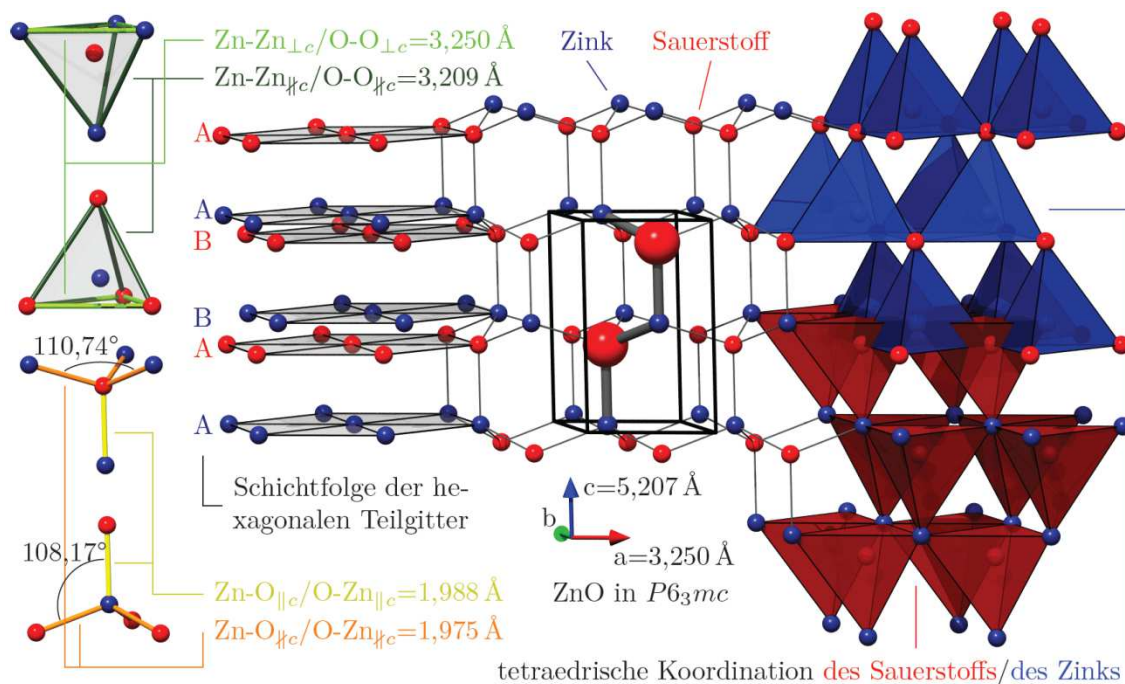


Abbildung 6.3: Kristallstruktur von Zinkit (nach [197]): Willkürlicher Ausschnitt aus dem Kristallgitter, Hervorhebung der Einheitszelle (mittig), Darstellung der Koordinationspolyeder, sowie von Abständen und Winkeln im Gleichgewicht.¹³

Zinkit weist eine hexagonale Einheitszelle mit den zwei Gitterparametern a und c auf, welche im Verhältnis $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$ zueinander stehen mit der Raumgruppe $C_{6v}^4 - P6_3mc$. In *Abbildung 6.3* wird ein Ausschnitt der Zinkitpackung gezeigt. Die Elementarzelle mit zwei Formeleinheiten ist mittig hervorgehoben. Die Struktur kann als zwei ineinandergeschobene, kommutative Teilgitter des Sauerstoffs und Zinks betrachtet werden, die jeweils eine hexagonal dichteste Packung mit der Schichtfolge AB senkrecht zur c -Achse ausbilden. Eine andere Betrachtungsweise ist die einer

¹³ Die *Abbildung 6.3* wurde im Rahmen dieser Studie bereits in der Diplomarbeit von Inara Thomas an der FU Berlin im FB Chemie mit dem Titel „Ladungsträgerdynamik von organisch/anorganischen Hybridstrukturen“ veröffentlicht und übernommen.

hexagonal dichtesten Packung einer der beiden Atomspezies, in der jede zweite Tetraederlücke von den jeweils anderen Atomen besetzt wird. Somit hat jedes Atom eine Koordinationszahl von vier und der Koordinationstetraeder ist für Sauerstoff und Zink gleich. Die eckenverknüpften Polyeder sind leicht verzerrt, es ergeben sich geringfügig größere Abstände der Atome in einer Schicht als zwischen den Schichten, aber jeweils die gleichen Werte für O-O- und Zn-Zn-Abstände. Ebenso sind die Zn-O- und O-Zn-Abstände jeweils gleich, parallel zur *c*-Achse etwas länger als nichtparallel zu *c*.

Undotiertes Zinkoxid ist ein transparenter II-VI-Halbleiter mit großer direkter Bandlücke ($\sim 3,3$ eV), [198] der relativ stark ionisch gebunden ist und große Exzitonen-Bindungsenergien besitzt. [199] In der Hitze beginnt Zinkit erst bei Temperaturen von $> 1900^\circ\text{C}$ zu schmelzen. [173] Dabei ist zu beobachten, dass das bei Raumtemperatur farblose Zinkoxid mit steigender Temperatur reversibel eine gelbe Farbe annimmt, die beim Abkühlen an Luft wieder verschwindet, ohne eine Änderung der äußeren Struktur zu zeigen. Einerseits ist diese Farbänderung auf eine geringfügige Abgabe von Sauerstoff unter Bildung eines reduzierten Oxids Zn_{1+x}O zurückzuführen. Die überzähligen Zinkatome des Defektoxis (n-Halbleiter) wandern dabei auf Zwischengitterplätze unter Ausbildung von *Frenkel-Fehlstellen* und bedingen die gelbe Farbe durch verminderte Anregungsenergien der Zinkelektronen. Andererseits kann dieses Verhalten auch mit einer übermäßig hohen Temperaturabhängigkeit der Bandlücke aufgrund einer speziellen Bandstruktur erklärt werden. [200] Vereinfacht dargestellt, besteht das Valenzband hauptsächlich aus O 2p Zuständen und einem kleinen Beitrag von Zn 3d Zuständen, während das unbesetzte Leitungsband fast ausschließlich einem reinen Zn 4s Beitrag zugeschrieben werden kann. Das Valenzband splittet aufgrund des hexagonalen Kristallfelds Δ_{KF} und Spin-Bahn-Kopplung Δ_{SBK} in drei Unterbänder auf. Im Gegensatz zu anderen II-VI-Verbindungen mit Wurtzitstruktur ist im Falle von ZnO $\Delta_{KF} \gg \Delta_{SBK}$ aufgrund der relativ kleinen Kernladung des Sauerstoffs, was zu polarisationsabhängigen, sehr unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten von Elektronen aus diesen Sub-Bändern ins Leitungsband führt. [199] Dabei ist Δ_{SBK} in ZnO nicht nur außergewöhnlich klein, sondern auch Wechselwirkungen mit den naheliegenden Zn 3d Zuständen führen zu einer geänderten, energetischen Folge in der Valenzbandstruktur, worin u.a. die starke Temperaturabhängigkeit begründet liegt. [201][202] Eine detailliertere Beschreibung dieses Phänomens würde den Rahmen dieser Arbeit an dieser Stelle sprengen und ist von untergeordneter Bedeutung für die Aussagen, die getroffen werden, obgleich der Effekt einer reversiblen, temperaturabhängigen Farbänderung während der Probenpräparation (siehe unten) beobachtet werden konnte.

Die nativen n-Halbleitereigenschaften des Zinkoxids können viel mehr chemischen Verunreinigungen während der Synthese und durch Umgebungs-Exposition zugeschrieben werden, als intrinsischen Fehlstellen. [203][204] Im Zusammenhang mit Dotierung und Oberflächenbeschaffenheit, welche im Weiteren diskutiert wird, steht eine Art reversibler Photodegradation von ZnO, die sich in Form einer geänderten, anhaltenden Leitfähigkeit unter Beleuchtung äußert. Dabei erhöht sich phänomenologisch die elektrische Leitfähigkeit von ZnO bei Belichtung mit Licht im nahen UV-Bereich. [205][206] Diese erhöhte Leitfähigkeit bleibt noch für einige Zeit

nach dem Ausschalten der Lichtquelle erhalten und zeigt eine Abhängigkeit von der chemischen Umgebung an der Kristalloberfläche. Eine überzeugende Erklärung hierfür sind Oberflächen *trap states*, welche durch adsorbierten Luftsauerstoff initiiert werden und Elektronen im Halbleiter binden, diese aber nach Lichtanregung freigeben. [207] Dieses Entlassen von Elektronen geht mit einer Sauerstoffdesorption einher, wobei auch ins Kristallgitter eingebauter, Oberflächen-naher Sauerstoff ausgetrieben und desorbiert werden kann. [208] Eine Sauerstoff-reiche Umgebung führt dabei unter Lichtausschluss zu einer beschleunigten Rückkehr zur Dunkelleitfähigkeit, während die erhöhte Leitfähigkeit unter Vakuumbedingungen lange anhält.

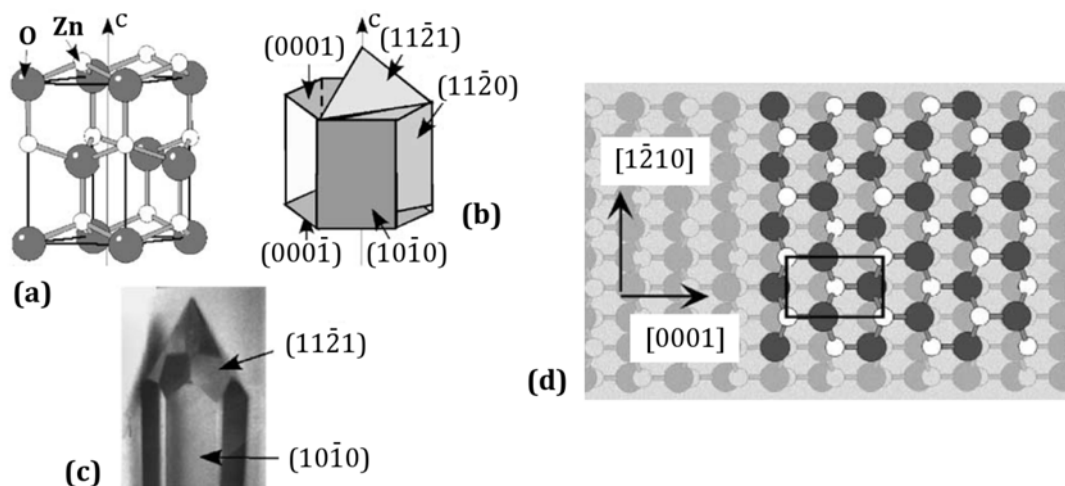


Abbildung 6.4: (a) Ausschnitt aus dem Zinkit-Gitter zum besseren Verständnis der Oberflächenorientierungen (b). (modifiziert aus [209]) (c) Photo eines ZnO-Einkristalls, dessen Oberflächen direkt mit (b) korreliert werden können – nur die unpolare $(10-10)$ -Vorzugsoberfläche tritt in Erscheinung gemeinsam mit einem kleineren Anteil der ebenfalls unpolaren $(11-21)$ -Oberfläche. (d) $ZnO(10-10)$ in der Aufsicht. (modifiziert aus [210])

Bei der Adsorption von Molekülen an die ZnO -Oberfläche muss zwischen zwei verschiedenen Oberflächentypen unterschieden werden. Neben unpolaren Oberflächen bildet dieses Materialsystem auch polare Oberflächen aus. Die energetisch stabilste Oberfläche ist dabei die unpolare $(10-10)$ -Oberfläche, welche zu gleichen Anteilen durch Zink- und Sauerstoffatome terminiert ist. [210] Abgesehen von den ebenfalls unpolaren aber instabileren $(11-21)$ - und $(11-20)$ -Oberflächen stellt die niedrig-indizierte $(10-10)$ -Oberfläche quasi die einzige nicht-polare Oberfläche eines Kristalls dar, die nach außen großflächig in Erscheinung tritt, wobei $ZnO(11-21)$ ohne große Stabilisierungsmaßnahmen und $ZnO(11-20)$ nur mit einer sehr hohen Defektdichte in Erscheinung tritt. [209] Damit übereinstimmend und bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Geometrie und Periodizität dieser exponierten Oberfläche ohne größeren Abweichungen prinzipiell der Struktur im Kristallinneren entspricht, und die Oberflächenrekonstruktion ohne irgendwelche nennenswerten Relaxationen oder Deformationen erfolgt. Abgesehen von Abbruchkanten und Stufen ist die Fehlstellendichte an der $(10-10)$ -Oberfläche im Vakuum sehr gering und weist nur wenige Sauerstoff-Vakanzen und fehlende ZnO -Paare auf. Auch durch Oberflächen-Adsorbate wird die grundlegende Geometrie nicht beeinflusst, sondern vielmehr

aufgeraut. [211] Neben dieser dominanten Vorzugsoberfläche besitzt ZnO zwei polare und somit reaktivierte Oberflächen: Die Zn-terminierte Zn-ZnO (0001)-Oberfläche und die O-terminierte O-ZnO (000-1)-Oberfläche. Ein permanenter Oberflächen-Dipol geht mit einer gewissen Instabilität einher, welcher durch Ladungstransfer von den Oberflächen, durch eine Geometrie-verändernde Rekonstruktion oder durch Kompensation mittels geladener Adsorbate entgegengewirkt werden kann. [212][213] Eine hinreichende Strukturänderung zur Stabilisierung wird für ZnO im Gegensatz zu anderen Metalloxiden nicht beobachtet. [214][215][216] Ein Ladungsausgleich würde konsequent an den Oberflächen einen teilweise metallischen Charakter herbeiführen. [217] Diese „Metallisierung“ kann allerdings auch durch bestimmte Adsorbate wie beispielsweise elementarer Wasserstoff an der unpolaren Oberfläche geschlussfolgert werden und ist seit langem Diskussionsthema in einschlägigen Forschungsgruppen. [218]

Im Rahmen dieser Studie wurden ausschließlich in [0001]-Richtung gewachsene ZnO-Nanostangen (c-Achse) verwendet, welche quasi nur ZnO(10-10) Kristalloberflächen in Form der 6 äquivalenten langgezogenen Außenseiten aufzeigen. Angesichts dieser Dominanz werden die anderen Oberflächen bei den Betrachtungen in dieser Arbeit vernachlässigt. In *Abbildung 6.4(a-c)* ist die Oberflächen-Geometrie eines ZnO-Kristalls in der Wurtzit-Phase dargestellt, während *Abbildung 6.4(d)* eine nicht rekonstruierte (10-10)-Oberfläche zeigt, welche zu gleichen Anteilen durch jeweils nur dreifach gebundene Zink- und Sauerstoffatome terminiert ist.

6.2 Darstellung der nano-strukturierten Photoelektroden

Die Halbleiterfilme wurden innerhalb dieser Studie auf verschiedene Arten von transparenten Glassubstraten als Träger aufgebracht, was hauptsächlich den Anforderungen an die verschiedenen eingesetzten Analysemethoden geschuldet ist. Dabei sollten die Einflüsse des Glassubstrates so gering wie irgend möglich in Erscheinung treten und die Vergleichbarkeit zwischen den aufgetragenen Schichten stets erhalten bleiben, um die ohnehin nicht immer ganz einfache Übertragbarkeit der Ergebnisse zwischen den einzelnen Analysemethoden noch um einen weiteren Parameter zu verkomplizieren. Auswahlkriterien der Substrate waren u.a. Transparenz, chemische und thermische Beständigkeit, Prozessierbarkeit bei einer dünnstmöglichen Stärke und die Gewährleistung eines permanenten Anhaftens des Halbleiterfilms. Dafür erfolgte zuerst immer eine gründliche Oberflächenreinigung der Substrate mittels sequentieller Ultraschallbäder mit de-ionisiertem Wasser (Millipore-Wasser, $18,2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$, hauseigen), Aceton, Ethanol und 2-Propanol (alles *Sigma-Aldrich*, p. A.). Zum Einsatz kam hauptsächlich das alkalifreie Glas vom Typ „AF 32eco“ von der *Fa. Schott* mit einer Stärke von $0,5 \text{ mm}$. Sofern nicht anders erwähnt, wurde dieses Substrat verwendet. Das identische Substrat mit einer Stärke von nur $50 \mu\text{m}$ wurde für die fs-Transiente Absorption verwendet. $1,5 \text{ mm}$ starkes [0001]-orientiertes kristallines Quarz-Substrat verschiedener Hersteller wurde für die THz-Spektroskopie verwendet. Für sämtliche PES-Messungen wurde ITO-beschichtetes Aluminiumsilicatglas der *Präzisions Glas & Optik GmbH (pgo)* vom Typ *CEC010A* mit einem Flächenwiderstand von $10 \pm 2,5 \Omega/\square$ und einer Gesamtstärke von $1,1 \text{ mm}$

eingesetzt. Die Grenzschicht zwischen Glassubstrat und Halbleiter stand nicht im Mittelpunkt dieser Studie und ihr wurde daher auch keine erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet.

6.2.1 Mesoporöse TiO_2 -Kolloidschichten

Die Titandioxid-Kolloidschichten wurden mittels manuellen Siebdruck hergestellt. Dieses Verfahren wurde innerhalb einer Forschungs-Kollaboration mit der *SONY Deutschland GmbH* am Institut etabliert und wurde prinzipiell ohne große Änderungen übernommen, aber den Anforderungen an die Methoden angepasst. Der Druck wurde mit einer fertigen, streichfähigen Titandioxidpaste durchgeführt, die durch *SONY* zur Verfügung gestellt und unverändert verwendet wurde. Die Hauptbestandteile sind Titandioxidpartikel mit einem Durchmesser von etwa 10 nm bis 30 nm in der Anatas-Phase (s.o.) sowie Ethylcellulose als Poren-Füllmittel und Terpeneol als Lösungsmittel. Die Anatas-Kolloide selbst wurden aus wässriger, salpetersaurer Isopropanol-Lösung aus Tetraisopropyltitanat ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) als Präkursor ausgefällt in Anlehnung an die klassische Grätzel-Zelle. Eine detaillierte Beschreibung der TiO_2 -Kolloid-Darstellung und der Herstellung einer streichfähigen Paste ist bei *Barbè et al.* beschrieben. [182] Je nach Proben-Bestimmung wurden Siebdruckgewebe mit verschiedenen Masken verwendet, welche zu unterschiedlich großen gedruckten Halbleiterfilmen mit jeweils definierten Flächenmaßen führten, wobei immer ein identisches Poly-Gewebe vom Typ *NBC N-EX, 90-40, Y-PW* mit einer Fadenzahl von 90 cm^{-1} verwendet wurde. Mit zwei verschiedenen, austauschbaren Siebdruckmasken konnten pro Druck auf diese Weise entweder 6 Felder mit einer Fläche von $9 \times 15\text{ mm}$ oder 27 Felder mit einer Fläche von $6 \times 6\text{ mm}$ bedruckt werden. Die exakte Geometrie der Siebdruckmasken ist in *Abbildung 6.5 (links)* veranschaulicht.

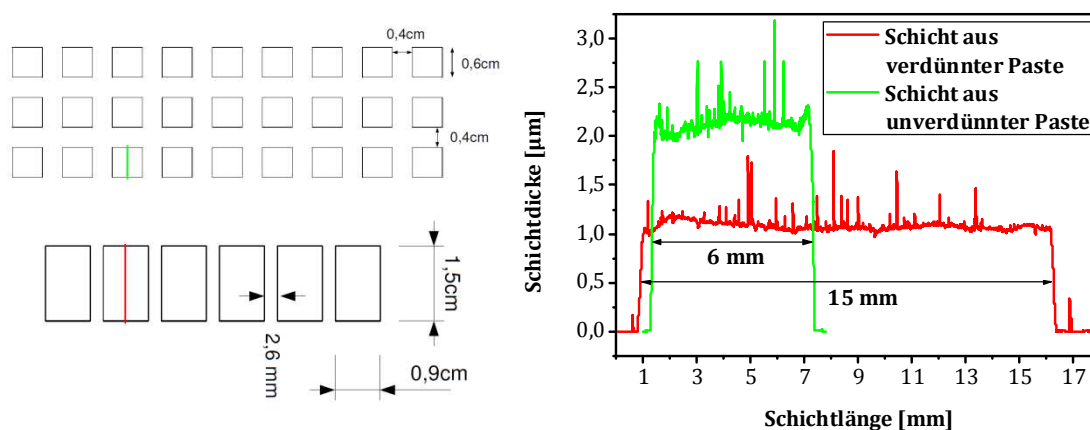


Abbildung 6.5: Auf der linken Seite ist die Geometrie der beiden verwendeten Siebdruckmasken für die Herstellung der TiO_2 -Schichten zu sehen. Auf der rechten Seite sind Schichtdickenprofile zweier TiO_2 -Siebdruckschichten nach dem Sintern gezeigt, gemessen mit einem Profilometer (Veeco, DekTak 8). Die grüne Linie zeigt das Profil einer $6 \times 6\text{ mm}$ Schicht entlang einer Achse, welche mit der unverdünnten Standard-Paste gedruckt wurde. Die rote Linie zeigt das Längsprofil einer $9 \times 15\text{ mm}$ Schicht aus 1:1 verdünnter Paste. Die positiven Ausreißer sind auf Verunreinigungen während der Messung zurückzuführen.

Die zu bedruckenden Substrate wurden unterhalb dieser Felder unter der Siebdruckmaske per Adhäsion mittels eines Tropfens Ethanol fixiert, die durchlässigen Gewebefelder in der Maske durch gleichmäßiges Ziehen mit einem Rakel abwechselnd vollständig mit der TiO_2 -Paste gefüllt und dann unverzüglich die mit Paste beladenen Felder auf das Substrat gedruckt. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt und stellt *einen* Druckvorgang dar. Danach wurde den frisch gedruckten Schichten bei Raumtemperatur fünf Minuten Zeit zur Entspannung an Luft gegeben, damit die gedruckte Gewebestruktur verlaufen konnte. Fixiert wurden die TiO_2 -Filme durch anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels an Luft durch Auflegen der Substrate mit der bedruckten Seite nach oben auf eine vorgeheizte Heizplatte bei 120°C für 90 Sekunden. Anschließend wurden die bedruckten Substrate mit einem Temperatur-Programm, welches ebenfalls von *SONY* übernommen wurde, bis zu einer Temperatur von 450°C an Luft in einem Muffelofen gesintert, um die Ethylcellulose vollständig zu verbrennen und damit die gewünschte Porosität zu erhalten, sämtliche Verunreinigungen und Oberflächenadsorbate auszutreiben und die Kolloide zu einem leitfähigen Geflecht zusammenzufügen. Die Details des Temperatur-Programms sind in *Tabelle 6.1* zusammengefasst. Die Elektroden wurden heiß aus dem Ofen in einen Exsikkator unter Stickstoff-Atmosphäre überführt und dort abgekühlt und stichprobenartig einer Routinekontrolle unterzogen, bevor sie vereinzelt wurden.

Tabelle 6.1: Temperatur-Programm für das Sintern der frisch-gedruckten TiO_2 -Filme.

Temperatur	Aufheizzeit	Verweilzeit
$\sim 20^\circ\text{C}$ (RT)		-
280°C	10 min	
	5 min	10 min
380°C		15 min
	10 min	
450°C		30 min

Die Schichtdicke wurde mit Hilfe eines Profilometers (*Veeco, DekTak 8*) bestimmt. Bei der unveränderten Verwendung der Standard-Paste wurden so homogene, geschlossene und gleichzeitig transparente Filme mit Schichtdicken von $1,9 - 2,3 \mu\text{m}$ erhalten, wobei der Durchschnitt bei etwa $2,1 \mu\text{m}$ lag. Die Schichtdicke wurde durch Variation der Pasten-Viskosität mittels Terpeneol-Verdünnung eingestellt. Empirisch wurde gefunden, dass eine 1:1 verdünnte Paste in ungefähr halb so starken Schichten resultiert mit einer Durchschnittsdicke von etwa $1,1 \mu\text{m}$, wobei die Prozedur ansonsten identisch beibehalten wurde. Innerhalb dieser Studie wurden nur diese beiden Schichtvariationen für TiO_2 -Proben verwendet. Die Schichtdickenprofile der beiden Schichtvariationen sind exemplarisch für die beiden Siebdruckmasken in *Abbildung 6.5 (rechts)* dargestellt.

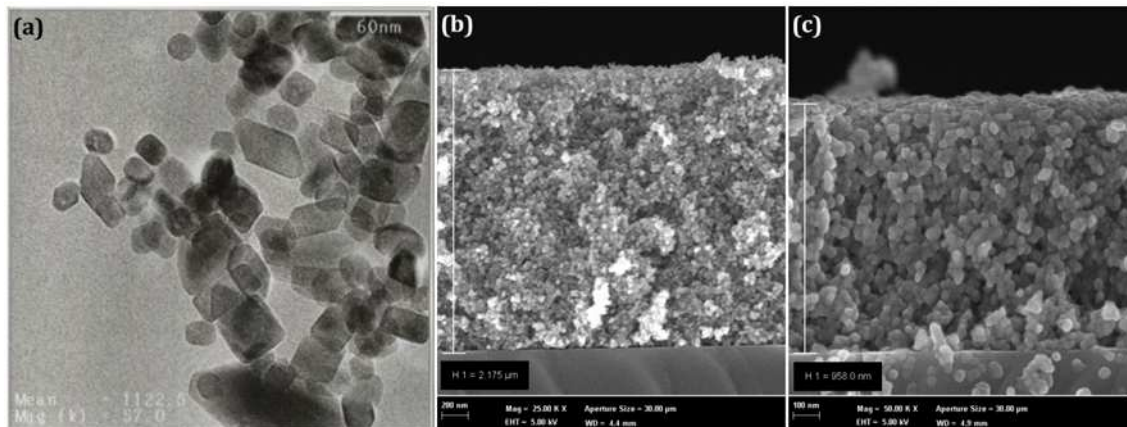


Abbildung 6.6: (a) TEM-Aufnahme der Anatas-Kolloide in der Paste. REM-Aufnahmen eines dicken (b) und eines dünnen (c) TiO_2 -Films, nach dem Sintern.

Die fertigen TiO_2 -Filme wurden außerdem exemplarisch mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) charakterisiert, dabei wurden die homogene Schwammstruktur und die Schichtdicke konsistent bestätigt. Die Abschätzung der exponierten Halbleiteroberfläche der fertigen TiO_2 -Filme erfolgte mittels BET-Analyse durch *SONY* und ergab eine Oberfläche von etwa $60 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Struktur und Größe der Anatas-Kolloide selbst in der Paste wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) überprüft, jeweils nur einmal pro verwendeter, gelieferter Pasten-Charge. Die Kolloide dieser Paste zeigen eine Größenverteilung zwischen $10 - 30 \text{ nm}$ mit vereinzelt vorkommenden etwas größeren Partikeln. In *Abbildung 6.6* sind die einzelnen Kolloide in einer TEM-Aufnahme (a) abgebildet, sowie die Seitenansichten eines jeweils dicken (b) und dünnen (c) Films auf einem beliebigen Substrat. Auch wenn es auf diesen Aufnahmen nicht eindeutig belegt wird, musste mit einer leichten Reduzierung der Porosität durch die Verdünnung der Paste gerechnet werden.

In *Abbildung 6.7* ist das Absorptionsverhalten einer gut $2 \mu\text{m}$ starken TiO_2 -Siebdruckschicht aus unverdünnter Paste gezeigt. Die optische Bandlücke dieser mesoporösen TiO_2 -Filme wurde aus der korrigierten Absorption über den Schnittpunkt zweier Geradenanpassungen aus der steilen Absorptionskante und der zum Vis-Bereich hin flach auslaufenden Untergrundabsorption ermittelt und ergab sich zu etwa $3,29 \text{ eV}$. Die Absorptionsdaten wurden aus getrennt aufgenommenen Transmissions- und Reflexionsdaten errechnet, welche mit einer Ulbricht-Kugel aufgenommen wurden. Details zur Messmethode wurden bereits in *Abschnitt 5.1* ausführlich beschrieben. Die auf diese Weise bestimmte optische Bandlücke des nanokristallinen Halbleiters mit einem Wert von etwa $3,29 \text{ eV}$ fällt geringfügig größer aus als in der Literatur vorgeschlagene Werte (*vergleiche Abschnitt 6.1.1*), die sich allerdings auf Einkristalle beziehen. Die Charakteristik eines indirekten Halbleiters ist nur gering ausgeprägt anhand der leichten Abweichungen zu den extrapolierten Geradenanpassungen. Oberhalb von 400 nm sind diese TiO_2 -Filme auf Glassubstrat quasi transparent und eignen sich gut für Analytik im Transmissionsmodus im Vis- und NIR-Bereich.

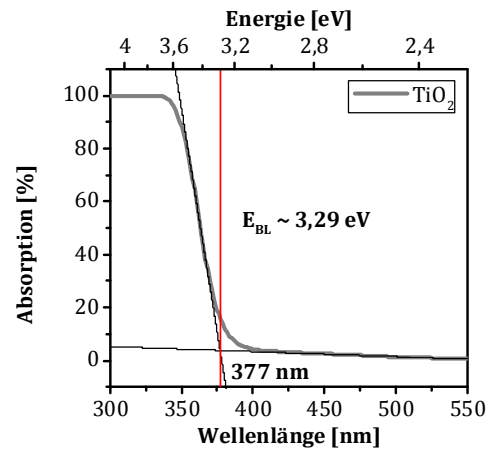


Abbildung 6.7: Absorptionsspektrum der gut $2\ \mu\text{m}$ starken mesoporösen TiO_2 -Kolloidschichten aus dem Siebdruck mit unverdünnter Paste nach dem Sintern mit eingezeichneten extrapolierten Geradenanpassungen zur Bestimmung der optischen Bandlücke.

6.2.2 ZnO-Nanostangen-Felder

Die ZnO-Nanostangen-Felder wurden per chemischer Badabscheidung flächig auf den vorgeschnittenen, gereinigten Substraten gewachsen. Dabei ist es für die Abscheidung der ZnO-Nanostangen zunächst notwendig, eine Keimschicht auf die Substrate aufzubringen, was prinzipiell auf verschiedene Art und Weise erfolgen kann. Homogene ZnO-Keimschichten wurden durch Sprühpyrolyse mit einer 0,02 molaren ethanolischen Zinkacetat-Lösung ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$) (*Sigma-Aldrich*, p. A.) mit Stickstoff als Trägergas bei 400°C Substrattemperatur aufgebracht. Die so erhaltenen etwa $40\ \text{nm}$ dünnen ZnO-Filme wurden anschließend bei 450°C gesintert. Die Sprühpyrolyse ist detailliert bei *Gledhill et al.* beschrieben und war bereits am HZB etabliert und wurde unverändert adaptiert. [219] Die Abscheidung von ZnO-Nanostangen erfolgte auf den so vorbereiteten Substraten mittels chemischer Badabscheidung in wässriger Lösung bei moderaten Temperaturen ($80 - 90^\circ\text{C}$) unter ständigem Rühren, wobei die Lösung immer erst langsam hochgeheizt, und die Substrate immer erst nach dem Erreichen der Abscheidetemperatur in die Lösung eingehängt wurden. Die in dieser Arbeit benutzte Herstellungsmethode für ZnO-Nanostangen ist im Wesentlichen die auf *Peterson et al.* zurückzuführende Abscheidung in basischer Lösung mit NaOH. [220] Dabei ist bekannt, dass die Kristalle von ihrer hexagonalen Grundfläche aus entlang ihrer c-Achse in [0001]-Richtung wachsen (s.o.). Das Wachstum der ZnO-Nanostangen reagiert empfindlich auf pH-Wert, Temperatur und Konzentration der freien Zinkionen, daher ist das Wachstum bei einem gegebenen Lösungsvolumen limitiert. Für eine gewünschte Länge der Nanostangen und damit einer möglichst großen Oberfläche sind gegebenenfalls mehrere Wachstumssequenzen erforderlich. Die Etablierung des Wachstumsprozesses der ZnO-Nanostangen-Felder mit geeigneten Stangenlängen auf den hier verwendeten Substraten erfolgte empirisch während dieser Studie. Durch Zutropfen einer wässrigen (Millipore-Wasser, $18,2\ \text{M}\Omega/\text{cm}$, hauseigen) 0,01 molaren Zinknitratlösung ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) (*Merck*, p. A.) zu einer gleichkonzentrierten, vorgelegten Natronlauge (NaOH) (*Merck*, p. A.) erfolgte in einem Zeitraum von 50 Minuten die

erste Wachstumsphase. Das erzielte Mischungsverhältnis der $\text{NaOH}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen betrug 1:1 und die Zutropfgeschwindigkeit betrug etwa 100 ml in 10 Minuten. Das langsame Zutropfen ist notwendig, da bei zu schnellem Mischen eine starke lokale *pH*-Erniedrigung auftritt, bei der sich ein Fällungsprodukt bildet. Die Proben wurden dem Reaktionsgefäß entnommen und mit de-ionisiertem Wasser gespült. Zu diesem Zeitpunkt sind die Nanostäbchen etwa $1,5\ \mu\text{m}$ lang und haben einen Durchmesser von etwa $70\ \text{nm}$. Nun folgte eine zweite, nur 30-minütige, Wachstumsphase unter gleichen Bedingungen mit einer frischen Zinknitratlösung. Nach dieser wurde mit de-ionisiertem Wasser und reinem Ethanol (*Sigma-Aldrich*, p. A.) gewaschen. Abschließend wurden die Proben bei 450°C für eine Stunde an Luft in einem Muffelofen ausgeheizt, um Wasser, organische Lösungsmittel und sonstige Verunreinigungen zu entfernen. Um den thermischen Stress möglichst gering zu halten, wurden die Elektroden in den kalten Ofen gelegt und die Zieltemperatur über einen Zeitraum von einer Stunde erreicht und erst dann für eine Stunde gehalten - ein spezielles Temperatur-Programm kam aber nicht zur Anwendung. Die Elektroden wurden heiß aus dem Ofen in einen Exsikkator unter Stickstoff-Atmosphäre überführt und dort abgekühlt. Auf diese Weise hergestellte ZnO-Nanostangen besitzen eine hohe, mit Einkristallen vergleichbare elektronische Leitfähigkeit, [221] deren elektronische Eigenschaften genauer in der Arbeit von *J. Tornow* analysiert wurden. [222]

Mittels stichprobenartiger Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde für die insgesamt 80 Minuten gewachsenen Nanostangen jeweils eine Länge von $2,20\ \mu\text{m} \pm 0,10\ \mu\text{m}$ und eine Dicke von $70\ \text{nm} \pm 30\ \text{nm}$ bestimmt, entsprechende Aufnahmen zeigt *Abbildung 6.8(a, b)*, in welchen auch gut die Stangendichte, die (Selbst-) Organisation innerhalb des Feldes und die einkristalline Struktur zu erkennen sind. Eine genaue Oberflächenbestimmung fand nicht statt. Im Vergleich zu den oben beschriebenen TiO_2 -Kolloidschichten kann abschätzend in etwa eine um eine Größenordnung reduzierte Oberfläche angenommen werden.

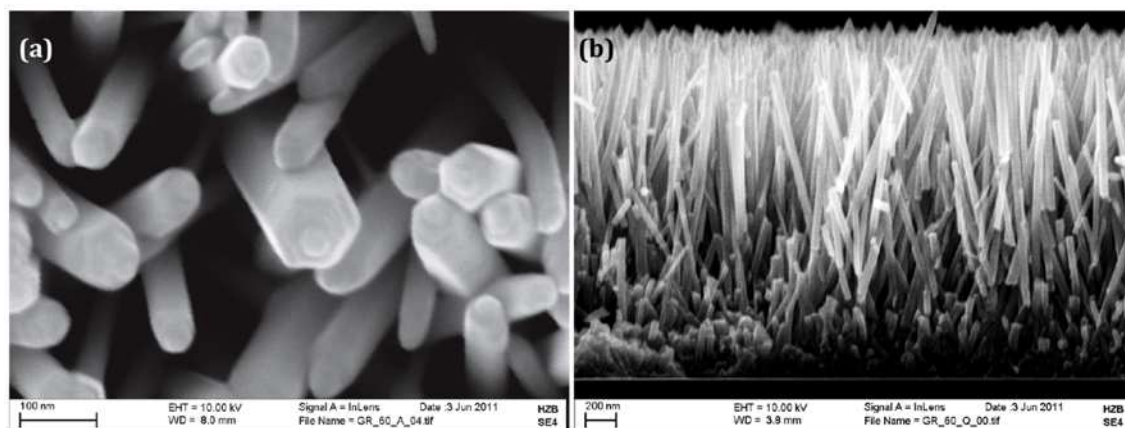


Abbildung 6.8: REM-Aufnahmen der ZnO-Nanostangen auf Glassubstrat nach dem Tempern in Aufsicht (a) und in Seitenansicht (b).

Außerdem wurden die so präparierten ZnO-Nanostangen-Elektroden auf ihre optischen Eigenschaften, besonders auf ihre Transparenz hin im Vis-Bereich untersucht. Die optische Bandlücke der ZnO-Nanostangen-Felder wurde aus der

korrigierten Absorption über den Schnittpunkt zweier Geradenanpassungen aus der steilen Absorptionskante und der zum Vis-Bereich hin flach auslaufenden Untergrundabsorption ermittelt, wie in *Abbildung 6.9* dargestellt, und zu etwa 3,06 eV bestimmt. Die Absorptionsdaten wurden aus getrennt aufgenommenen Transmissions- und Reflexionsdaten errechnet, welche mit einer Ulbricht-Kugel aufgenommen wurden, wie in *Abschnitt 5.1* bereits ausführlich dargelegt wurde. Die auf diese Weise ermittelte optische Bandlücke mit einem Wert von knapp 3,1 eV liegt etwa 0,2 eV niedriger als in der Literatur vorgeschlagene Werte (*vergleiche Abschnitt 6.1.2*), welche sich allerdings auf Einkristalle (teilweise nahe am absoluten Nullpunkt) beziehen. Die Charakteristik eines direkten Halbleiters ist nur durch das scharfe Sättigen der Absorption bei etwa 3,3 eV zu erahnen, [198] während die steile Bandkantenabsorption zum Vis-Bereich hin nur sehr langsam ausläuft. Mögliche Erklärungen hierfür sind Absorptionsbeiträge von Defektzuständen wie Sauerstoff-Vakanzen, die die optische Bandlücke von Zinkoxid verkleinern. [223] Streueffekte könnten die Absorption innerhalb der Bandlücke zusätzlich verstärken, wobei die aufgebrachte ZnO-Keimschicht einen wesentlichen Beitrag haben könnte. Erst oberhalb von 450 nm sind die ZnO-Elektroden transparent, sodass bei den verwendeten Anregungswellenlängen (< 450 nm) von einer geringen Anregung des Zinkoxids selbst und nicht nur der adsorbierten Farbstoffe ausgegangen werden muss.

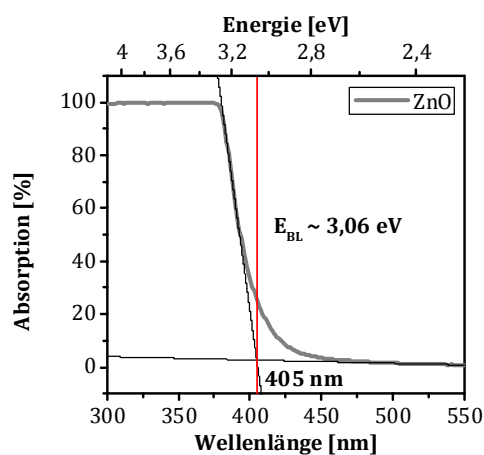


Abbildung 6.9: Absorptionsspektrum der ZnO-Nanostangen-Felder nach dem Sintern mit Stangen einer Länge von durchschnittlich etwa 2,2 μm nach 2 Wachstumsphasen von insgesamt 80 min mit eingezeichneten extrapolierten Geradenanpassungen zur Bestimmung der optischen Bandlücke.

6.3 Durchführung der Farbstoffadsorption

Die Sensibilisierung durch Farbstoffmoleküle geschah sowohl für die mesoporösen TiO_2 -Kolloidschichten als auch für die ZnO-Nanostangen-Felder auf nass-chemischem Wege. Die hier eingesetzte Prozedur entspricht dem Herstellungsschritt kompletter Zellen und sichert somit die Vergleichbarkeit. Dabei erfolgte die Farbstoffadsorption an die Halbleiteroberfläche aus organischen Lösungen, in welchen die als kristallines Pulver vorliegenden Farbstoffe zuvor in bestimmten Konzentrationen gelöst worden waren. Die Farbstoffmoleküle selbst (Semi-Squaraine, Squaraine und FRET-Farbstoffe) werden in *Kapiteln 7 - 9* genau vorgestellt. Um ein Zusammenhaften der

Farbstoffmoleküle in Form von Aggregaten oder größeren Clustern so weit wie möglich auszuschließen, wurde mit stark verdünnten Lösungen gearbeitet und das Lösen der Farbstoffe in organischen Lösungsmitteln mit guten Lösungseigenschaften durch den Einsatz von Ultraschallbädern unterstützt. Die Halbleiter-Elektroden wurden dann für eine bestimmte Zeit unter Lichtausschluss und unter Inert-Atmosphäre mit den farbigen Lösungen durchtränkt, bis eine Farbstoff-Sättigung an der Oberfläche einsetzte. Zuvor wurden alle Elektroden für etwa 45 Minuten bei 430°C in einem Muffelofen an Luft ausgeheizt und heiß in einen Exsikkator mit Stickstoffspülung transferiert, um adsorbiertes Wasser und andere (organische) Verunreinigungen von den Halbleiteroberflächen zu entfernen und somit identische, „saubere“ Oberflächenbedingungen vor der Farbstoffadsorption sicherzustellen. Bis zum Abschluss des Sensibilisierungsprozesses wurden die Elektroden nicht mehr der Umgebungsluft exponiert.

6.3.1 Semi-Squaraine auf TiO₂-Kolloiden

Die Sensibilisierung der TiO₂-Filme mit den jeweiligen Semi-Squarain-Farbstoffen, welche durch die *AG Fuhrmann der SONY Deutschland GmbH (MSL, Stuttgart)* bereitgestellt und unverändert eingesetzt wurden, sowie einem kommerziell erhältlichen Referenzfarbstoff erfolgte mit frisch angesetzten Tetrahydrofuran-Lösungen (THF). Die Lösungen hatten dabei jeweils eine Farbstoffkonzentration von 0,2 mmol/l. Als Lösungsmittel kam spektroskopisch reines THF (*Sigma-Aldrich, Chromasolv*) zum Einsatz, welches ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt wurde. Für die synchrone Co-Adsorption von Desoxycholsäure (DCA) neben den Farbstoffen selbst wurde den Lösungen neben einer unveränderten Farbstoffkonzentration von je 0,2 mM ein 25-facher Überschuss (5 mM) an DCA beigemischt. Die Beimischung als Ko-Adsorbat ist interessant, da DCA neben Aggregat-brechenden Eigenschaften besonders ein Einfluss auf die elektronische Bandanpassung zugeschrieben wird, indem es die Halbleiterzustände in Richtung der Vakuumenergie „schiebt“. Des Weiteren wird DCA eine mögliche Absättigung von Rekombinationswegen nachgesagt. Die Adsorption erfolgte für jede Elektrode einzeln mit 3,0 ml dieser Stammlösungen in verschließbaren Wägegläsern mit einem Volumen von 15 ml unter Inert-Atmosphäre. Dazu wurden die frisch ausgeheizten Elektroden (s.o.) mit der Halbleiterschicht nach oben in die mit Farbstofflösung gefüllten Wägegläser gelegt, verschlossen und für einen Zeitraum von 3 Stunden im Dunkeln ruhen gelassen. Während dieser Studie wurde mittels Absorptionsspektroskopie empirisch gefunden, dass die hier verwendeten TiO₂-Filme nach einem Zeitraum von 3 Stunden bei der Verwendung reiner Farbstofflösungen keinen weiteren Farbstoff mehr aufnehmen und daher angenommen wird, dass eine Sättigung der Oberfläche vorliegt. Eine längere Adsorptionszeit brachte keine signifikanten Veränderungen. Danach wurden die Schichten mit Hilfe einer Pinzette aus der Lösung geholt und an Luft kurz in ca. 5 ml THF getaucht, um nicht fest angebundene Farbstoffe abzuspülen. Alternativ wurde das Spülen für das leicht zerbrechliche 50 µm-Substrat mit 1 ml THF mittels einer Pipette durchgeführt. Sofern nicht explizit anders erwähnt, wurden während dieser Studie Farbstoff-gesättigte Proben verwendet. Für Elektroden mit einer dünneren Farbstoffbelegung bei gleichzeitig homogener Farbstoffverteilung innerhalb des Filmes wurde ein intensiveres Spülen durchgeführt, um auch festverankerte

Farbstoffmoleküle wieder teilweise von der Oberfläche zu lösen. Dazu wurden die Elektroden nach Ablauf der 3 Stunden jeweils in ein Wägegläschen mit 3 ml reinem THF gelegt und geschlossen für etwa 2 Minuten auf einem Schütteltisch (*IKA, Schüttler MS 3*) unter Lichtausschluss bei moderaten Geschwindigkeiten geschwenkt. Anschließend wurden die Schichten vorsichtig unter einer Stickstoffdüse getrocknet und direkt den Analysen zugeführt.

6.3.2 FRET-Farbstoffsystem auf ZnO-Nanostangen

Zur Adsorption des FRET-Modell-Farbstoffes und seiner Donor- und Akzeptor-Referenzen, welche durch die *AG Fasting an der Freien Universität Berlin* synthetisiert und charakterisiert wurden, auf den ZnO-Nanostangen-Feldern wurden jeweils verdünnte Chloroform-Lösungen (CHCl_3) verwendet. Dazu wurden frische Stammlösungen mit Farbstoffkonzentration von 0,1 mmol/l hergestellt und diese dann um den Faktor 2 auf eine Konzentration $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ verdünnt. Als Lösungsmittel kam spektroskopisch reines CHCl_3 (*Merck, Uvasol*) zum Einsatz, welches ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt wurde. Für die Adsorption wurde jede frisch ausgeheizte Elektrode (s.o.) mit der Halbleiterschicht nach oben einzeln mit 3,0 ml dieser Stammlösungen in verschließbaren Wägegläschen mit einem Volumen von 15 ml unter Inert-Atmosphäre unter stetigem Schwenken für einen Zeitraum von einer Stunde unter Lichtausschluss durchtränkt. Dazu wurden die verschlossenen Probengläschen auf einen Schütteltisch (*IKA, Schüttler MS 3*) gestellt, lichtdicht abgedeckt und bei moderaten Geschwindigkeiten geschwenkt. Nach Ablauf der einstündigen Adsorptionszeit wurden die Elektroden an Luft jeweils einzeln in Wägegläschen mit reinem CHCl_3 überführt, diese verschlossen und für 5 Minuten durch moderates Schwenken abgespült, um nicht fest verankerte Farbstoffmoleküle und eventuell entstandene Zn(II)-Komplexe zu entfernen. Unter einer Stickstoffdüse wurden die Schichten abschließend vorsichtig getrocknet und direkt den Analysen zugeführt.

Im Gegensatz zu TiO_2 weisen alle exponierten ZnO-Oberflächen im sauren Milieu eine verminderte Stabilität auf, was sich in einem chemischen Herauslösungsprozess von Zn^{2+} -Ionen aus der Kristalloberfläche äußert. [224] Die Degradationsgrad der ZnO-Oberflächen ist dabei abhängig von der Art der korrespondierenden Säureanionen und vom pH-Wert, wobei die Kristalloberflächen im basischen bis hin zu einem pH-Wert von etwa 4 resistent sind, bei immer niedrigeren pH-Werten aber erwartungsgemäß ein stärkerer Auflösungsprozess einsetzt. [225] Es ist bekannt, dass sich während des Adsorptionsprozesses bei Verwendung von Farbstoffmolekülen mit saurer Ankergruppe (Chelat-)Komplexe vom Typ $\text{Zn}^{2+}/\text{D}_2$ durch Herauslösen von Zn^{2+} -Ionen aus dem Kristallverband ausbilden können, wobei höhere Farbstoffkonzentrationen und längere Sensibilisierungsprozesse diese Komplexbildung begünstigen. [226] Diese Komplexe tragen dann zur Lichtabsorption aber nicht zum Zellstrom bei, da sie lichtinduziert nur schwerlich Elektronen in das kristalline Halbleiternetzwerk beisteuern können (*vgl. Abschnitt 2.4.1*), was zu reduzierten Effizienzen in Farbstoffsolarzellen führt. Um diese Problematik soweit wie möglich auszuschließen, wurde im Vergleich zur oben beschriebenen Semi-Squarain/ TiO_2 -Präparation mit um den Faktor 4 verdünnten Farbstofflösungen gearbeitet und die Adsorptionszeit auf eine Stunde begrenzt. Eine genaue Bestimmung

des pH -Wertes der $5 \cdot 10^{-5} M$ Farbstofflösung fand nicht statt, sie kann aber (auch aufgrund eines pH -Indikator-Tests) als sauer angenommen werden. Um dennoch sicherzustellen, dass die Halbleiteroberflächen eine dichtest-mögliche Farbstoffbelegung nach dem Sensibilisierungsprozess aufweisen, wurden die Elektroden in der Lösung geschwenkt, um ausreichend viele Farbstoffmoleküle an die Halbleiteroberfläche zu tragen. Empirisch wurde mittels Absorptionsspektroskopie innerhalb dieser Studie gefunden, dass die beschriebene und ausschließlich angewendete Prozedur zu der intensivsten Färbung führte. Außerdem wurden die gefärbten Elektroden intensiver gespült, um etwaige $Zn(II)$ -Komplexe aus den nach oben offenen ZnO -Feldern auszutreiben, wobei eine etwas reduzierte Farbstoffbelegung aufgrund wieder gelöster Moleküle in Kauf genommen wurde.

Mittels REM wurde ein und dieselbe ZnO -Elektrode vor und nach dem Adsorptionsprozess verglichen (*Abbildung 6.10 a-d*), dabei konnte gezeigt werden, dass sich die Oberflächenmorphologie der Nanostäbchen durch die gewählte Methode der Sensibilisierung nur leicht verändert, die generelle Struktur aber erhalten bleibt.

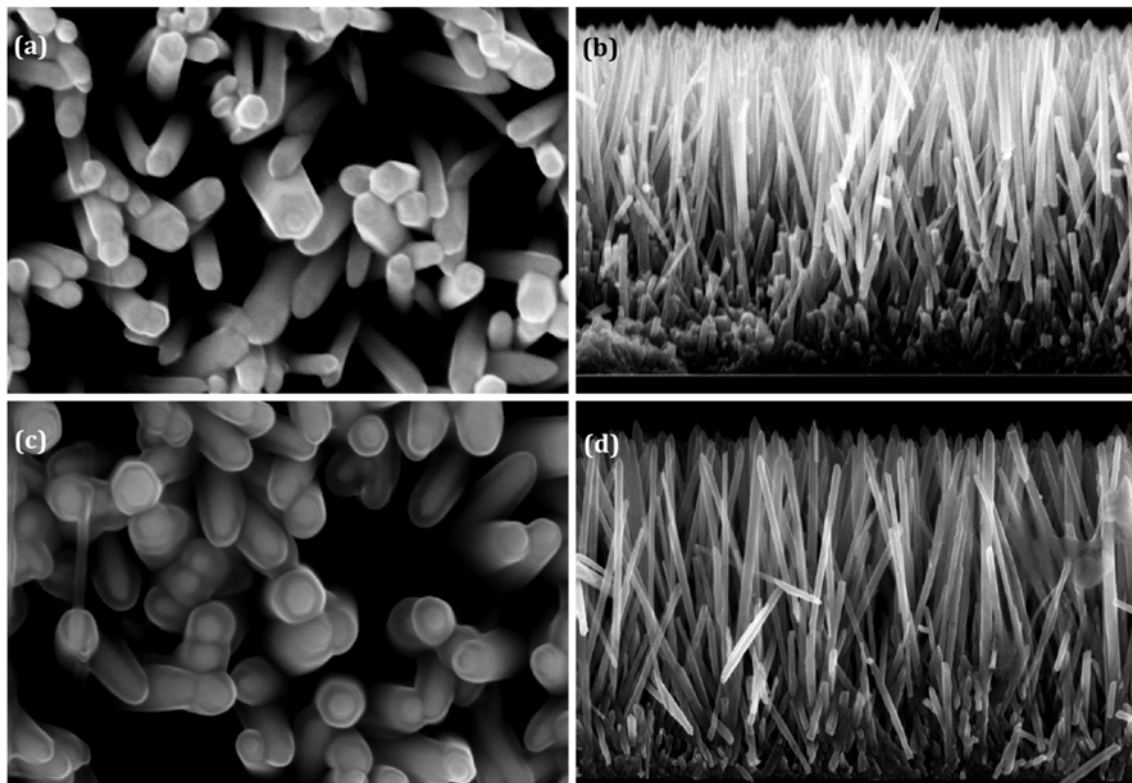


Abbildung 6.10: REM-Aufnahmen der ZnO -Nanostangen. Oben vor der Farbstoffadsorption in Aufsicht (a) und in Seitenansicht (b) und unten nach der Farbstoffadsorption in Aufsicht (c) und in Seitenansicht (d).

6.4 TiO₂-basierte Farbstoffsolarzellen mit Semi-Squarain-Absorbern

Grundsätzlich wurden im Rahmen dieser Studie zusätzlich zu den offenen, gefärbten Photoelektroden für die reine Farbstoff/TiO₂-Grenzschicht-Analytik zwei verschiedene Typen von „kompletten“, geschlossenen Farbstoffsolarzellen konstruiert und untersucht. Die Fertigung aller Zellen wurde durch *SONY* übernommen. Neben den klassisch aufgebauten und für hohe Licht-Extinktion optimierten und kontaktierbaren, vollständigen DSCs, an welchen die Strom-Spannungs-Charakteristik und Gesamteffizienzen ermittelt wurden, sind auch spezielle sogenannte transparente Zellen zum Einsatz gekommen, welche eine Charakterisierung mittels stationärer und transients Absorption zuließen. Die Idee dieser transparenten Zellen bestand darin, die Absorptionseigenschaften und die Ladungsträgerdynamik mit den reinen Photoelektroden unter echten Zellbedingungen vergleichen zu können und auf die vollständigen, nicht-transparenten Farbstoffsolarzellen übertragen zu können. Der Aufbau der beiden Zelltypen ist prinzipiell identisch und somit die ablaufenden Prozesse vergleichbar. Die Hauptunterschiede zwischen den kompletten, funktionierenden Farbstoffsolarzellen und den transparenten Zellen liegen im Aufbau der Photoelektrode, der Absorberdicke und der Natur der Gegenelektrode. Während die mesoporösen TiO₂-Kolloidschichten in den kompletten Farbstoffsolarzellen für hohe Licht-Extinktion durch sequenziellen Mehrfach-Siebdruck eine Filmstärke von etwa 8 μm aufwiesen und auf FTO-Glassubstrate mit einer geschlossenen TiO₂-Blockschicht aufgebracht wurden, welche nach der Farbstoffadsorption schlichthin nicht mehr transparent sind, kam bei den transparenten Zellen das nicht-leitende *Schott*-Substrat vom Typ „AF 32eco“ mit einer Stärke von 0,5 mm ohne Blockschicht zum Einsatz, genau so, wie es auch für die reine Grenzflächen-Analytik eingesetzt wurde, um eine bessere Vergleichbarkeit zu wahren. Auf TiO₂-Streupartikel für eine höhere Lichtausbeute, welche bei den kontaktierbaren Zellen mit dicker TiO₂-Schicht zum Einsatz kamen, wurde bei den transparenten Zellen in Analogie zu den untersuchten reinen Photoelektroden verzichtet. Auch auf eine Nachbehandlung des TiO₂-Films mit TiCl₄ für verbesserte Oberflächeneigenschaften wurde bei den transparenten Zellen verzichtet (*vgl. Abschnitt 2.4*). Dieser Nachbehandlungsschritt wurde bei den funktionstüchtigen Zellen variierend eingesetzt, in welchen auch eine nicht-transparente, sondern reflektierende, dicht-platinierte Gegenelektrode verwendet wurde. Für eine bessere Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den einzelnen Messungen wurde die Dicke des TiO₂-Filmes in den kontaktierbaren Zellen für die Strom-Spannungs-Charakteristik reduziert und an die transparenten Zellen angepasst, wobei die sich daraus ergebende verminderte Effizienz aufgrund einer verminderten Lichtausnutzung in Kauf genommen wurde. Für den TiO₂-Siebdruck wurde bei allen Zellen eine kreisförmige Maske mit einem Durchmesser von 6 mm ansonsten aber identischem Gewebe verwendet. Die TiO₂-Filme aller hier herangezogenen Zellen hatten eine Stärke von etwa 1,9 μm . Da bei den transparenten Gegenständen die elektrische Leitfähigkeit auch bei der „Gegenelektrode“ keine Rolle spielte, konnte auch hier das identische Glassubstrat wie bei der Photoelektrode verwendet und damit die Gesamt-Transparenz gewährleistet werden. Der Färbungsprozess war unabhängig von den hier beschriebenen Unterschieden identisch wie in *Abschnitt 6.3.1* beschrieben und es erfolgte grundsätzlich ein nur kurzes Spülen, um möglichst wenige

Farbstoffmoleküle wieder von der Oberfläche zu lösen und nur ungebundene auszuschwemmen. Die eigentlichen Zellen wurden erst nach der Farbstoffadsorption zusammengesetzt. Dazu wurde ein $30\ \mu\text{m}$ starker, transparenter, quadratischer O-Ring auf Polymerbasis als Abstandhalter zwischen Photoelektrode und die Gegenelektrode gelegt, welche mit einem kleinen Loch zwecks späterer Elektrolyt-Befüllung versehen worden war, und die Zelle mit einem unter UV-Licht aushärtenden Harz versiegelt. Anschließend erfolgte das Auffüllen des Zellinnenraumes mit den jeweiligen Elektrolyt-Variationen durch Einsaugen des selbigen durch das eben erwähnte Loch mit einer speziellen Vakuumtechnik, bei der das Zellinnere zuvor evakuiert wurde, um Sauerstoff und Feuchtigkeit auszuschließen. Abschließend wurde auch diese Öffnung mit einem Harz und einem kleinen Stück Deckglas versiegelt. In *Abbildung 6.11(a)* ist eine nicht maßstabsgetreue Konstruktionsskizze der transparenten Zellen gezeigt, in *Abbildung 6.11(b)* ist als Beispiel das Photo einer Zellserie eines Farbstoffes mit verschiedenen Elektrolytvariationen zu sehen.

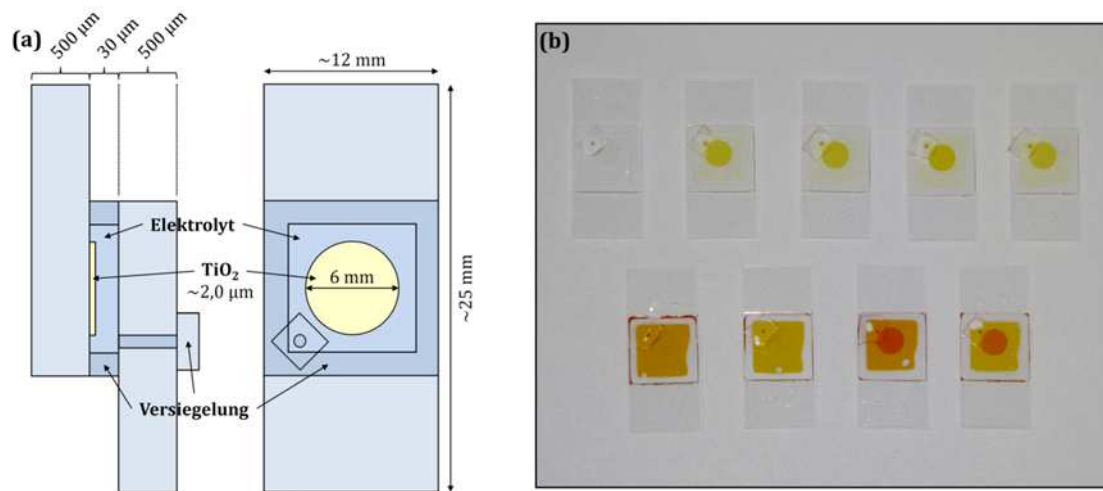


Abbildung 6.11: Transparente Zellen. (a) Konstruktionsskizzen in Seitenansicht und Aufsicht mit Dimensionen. (b) Photo eines Satzes transparenter Zellen mit verschiedenen Elektrolyt-Variationen.

7 Semi-Squaraine – eine neue Farbstoffklasse mit effizienter Ankergruppe

Standardmäßig werden metall-organische Übergangsmetallkomplexe als Absorbermoleküle, welche meistens auf Ruthenium (Ru) basieren, in Farbstoffsolarzellen eingesetzt, die Konversionseffizienzen von etwa 11% erreichen. [3] Die Farbigkeit und damit die Absorptionseigenschaften geeigneter Komplexe sind dabei durch einen intramolekularen Metall-zu-Ligand Ladungstransfer am zentralen Metallatom gegeben. Seit jüngerer Zeit sind verstärkt rein organische Farbstoffmoleküle Gegenstand intensiver Forschung, welche einige Vorteile gegenüber ihren metall-organischen Mitstreitern mitbringen und bereits Effizienzen von über 9% ermöglichen. [227] Dabei vereinen sie das Potenzial einer einfacheren und preiswerteren Synthese mit den Möglichkeiten eines vergleichsweise einfachen Tunings ihrer photophysikalischen Eigenschaften und ihren intrinsisch höheren Extinktionseigenschaften. Die stärkere Absorption, die an das Sonnenspektrum angepasst werden kann, erlaubt hierin den Einsatz dünnerer Photoelektroden bei gleichzeitig reduziertem Farbstoffeinsatz. Besonders effiziente organischen Farbstoffe weisen eine Donor- π -Akzeptor-Struktur auf, wobei die Absorption über einen intramolekularen π - π^* -Übergang vom Donor- zum Akzeptor-Teil verläuft. Die obligatorische Anbindung zur Halbleiteroberfläche wird durch die sogenannte Anker/Brückengruppe des Farbstoffes über eine kovalente Bindung vermittelt. Die chemische Koordination an die Halbleiteroberfläche wird durch verschiedenste Ankergruppen gewährleistet, wobei der Carboxylsäure-Anker am weitesten verbreitet ist, da er als einziger vernünftige Konversionseffizienzen generiert bei relativ hoher Langzeitstabilität. Für eine effiziente Ladungsträger-Erzeugung und Ladungsträger-Trennung an dieser Hybridgrenzfläche ist ein Energieüberschuss notwendig, der die theoretisch erreichbare Leerlaufspannung (V_{OC}) reduziert. Ein höherer V_{OC} wird durch die Reduzierung dieses Energieunterschieds an der Farbstoff/Halbleiter-Grenzfläche einerseits und zwischen dem Redox-Potenzial des Elektrolyten und dem Energieniveau des Farbstoffkations andererseits möglich. Dieser Energieunterschied stellt dabei die Triebkraft für die Elektroneninjektion vom photoangeregten Farbstoff in das Leitungsband des Halbleiters bzw. die Triebkraft für die Farbstoffregeneration dar, sodass ein gewisser Energieverlust in Kauf genommen werden muss. Die Effizienz der Ladungstrennung wird dabei bestimmt vom Ratenverhältnis zwischen Elektroneninjektion und Zerfallsprozessen des photoangeregten Farbstoffs (*vgl. Gleichung (4)*). Neben der Energiedifferenz des angeregten Farbstoffzustands und dem niedrigsten Energieniveau von unbesetzten Leitungsbandzuständen des Halbleiters wird der heterogene Elektronentransfer durch einen anderen Schlüsselparameter mitbestimmt, welcher in der elektronischen Kopplung zwischen den Donor- und Akzeptorzuständen des gekoppelten Farbstoff/Halbleiter-Systems besteht. Der Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen zwischen Donor-Niveau und Akzeptor-Kontinuum hängt hierbei kritisch von der Ladungsverteilung des gekoppelten Hybridsystems ab. Daher ist eine möglichst starke elektronische

Kopplung wünschenswert, um den Energieverlust während des Injektionsprozesses möglichst gering zu gestalten.

Eine neue Klasse von rein organischen Donor- π -Akzeptor-Farbstoffen mit einem Indol-Donor, einem Quadratsäure-Akzeptor und einer neuartigen Acyloin-Ankergruppe vereint viele Tugenden eines effizienten Absorbers und birgt das Potenzial in sich, klassische Absorber-Strategien zu überflügeln. [228] Dabei leitet sich die Struktur dieser sogenannten „Semi-Squaraine“ von der Farbstoffklasse der Squaraine ab, die für ihre überragenden Absorptionseigenschaften bekannt sind. [51] Die (freie) Quadratsäure-Einheit ist in den Semi-Squarainen nicht nur ein starker Elektronen-Akzeptor, sondern bildet gleichzeitig *das* Hauptmerkmal dieser Farbstoffe: Die sogenannte Acyloin-Gruppe, die sich chemisch als α -Hydroxyketon beschreiben lässt, fungiert als Ankergruppe und ermöglicht eine effiziente Kopplung zur TiO₂-Oberfläche. Dabei ist sie integraler Bestandteil des chromophoren Systems.

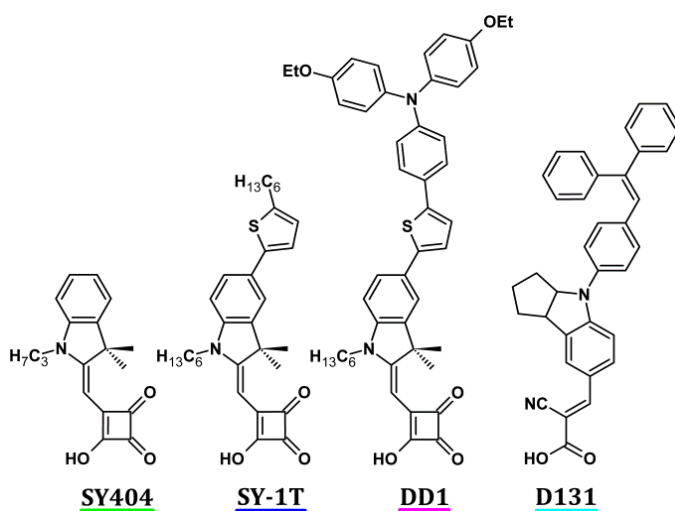


Abbildung 7.1: Strukturformeln der Semi-Squaraine-Farbstoffe (**SY404**, **SY-1T**, **DD1**) und des Referenzfarbstoffes (**D131**) mit nach unten orientierten Ankergruppen. Im Folgenden sind die Farbstoffe Zwecks einfacherer Zuordnung entsprechend der Unterstriche farbcodiert dargestellt.

Im Folgenden werden die photophysikalischen Eigenschaften von drei Semi-Squarainen und ihre Elektroneninjektionsfähigkeiten in mesoporöse TiO₂-Kolloidfilme anhand stationärer und zeitaufgelöster Messungen vorgestellt und diskutiert. Die Molekülstrukturen dieser drei Semi-Squaraine „**SY404**“, „**SY-1T**“ und „**DD1**“ sind in *Abbildung 7.1* gezeigt. Ihre identischen Grundstrukturen basieren auf einer Quadratsäure-Akzeptoreinheit und einer in 2-Position π -verbrückten Indol-Donoreinheit, welche in der 1-N-Indol-Position und in der 5-Indol-Position verschiedenartig substituiert ist. Diese Farbstoffserie wurde in der *AG Fuhrmann der SONY Deutschland GmbH (MSL, Stuttgart)* synthetisiert und im Rahmen der Forschungs-Kollaboration bereitgestellt. Ein Syntheschema ist in *Anhang 11.3* illustriert. **SY404** ($\Sigma = C_{18}H_{19}NO_3$, $M = 297 \text{ g/mol}$) ist der einfachste und kleinste Vertreter dieser Serie mit einer kurzen hydrophoben Propylkette in 1-N-Indol-Position und einem einfachen Wasserstoffatom in 5-Indol-Position. **SY-1T**

($\Sigma = C_{31}H_{39}NO_3S$, $M = 506 \text{ g/mol}$) und **DD1** ($\Sigma = C_{47}H_{48}N_2O_5S$, $M = 753 \text{ g/mol}$) zeichnen sich durch angefügte Hexylthiophenyl- bzw. Diethoxy-triphenylaminthiophenyl-Donorgruppen in 5-Indol-Position aus, wobei sich jeweils eine längere hydrophobe Hexylkette in 1-*N*-Indol-Position befindet. Dabei dienen die Alkylketten im Wesentlichen einer Ladungsabschirmung der TiO_2 /Semi-Squaraine-Grenzfläche und damit einer Verminderung des Rekombinationsverlustes durch den Redox-Elektrolyten in kompletten Devices (vgl. Abschnitt 2.4.2) und beeinflussen die spektralen Eigenschaften der Moleküle nur wenig. Die Einführung größerer, konjugierter Donor-Einheiten führt hingegen zu einem gesteigerten intramolekularen Donor- π -Akzeptor-Charakter und damit zu einem Tuning der spektralen Eigenschaften und zu einem vorteilhaften Elektronenfluss von den erweiterten Donor-Gruppen zum Quadratsäure-Akzeptor mit dem direkt-inkludierten Acyloin-Anker. Im Vergleich zu einem kommerziell erhältlichen Indol-Referenz-Farbstoff¹⁴ (**D131**, $\Sigma = C_{35}H_{28}N_2O_2$, $M = 509 \text{ g/mol}$) mit vergleichbaren optischen Eigenschaften aber einer konventionellen Carboxyl-Ankergruppe wird belegt, [229] dass die Semi-Squaraine sehr effizient Elektronen in TiO_2 -Kolloidfilme injizieren können bei kleinerer energetischer Triebkraft aber überaus starker elektronischer Kopplung. Die hohen Injektionsraten werden dabei direkt in Verbindung mit dem neuartigen Acyloin-Anker und seiner Position innerhalb der Farbstoffstruktur gebracht.

7.1 Theoretische Berechnungen

Um einen tieferen Einblick in die geometrischen, elektronischen und optischen Eigenschaften der drei Semi-Squarain-Moleküle zu erhalten, wurden theoretische Berechnungen mit der Software *Materials Studio Dmol³* (Version 6.0) vom Hersteller *Accelrys Inc, San Diego* durchgeführt.¹⁵ [230][231][232] Die S_0 -Singulettgrundzustände wurden energierelaxiert und geometrieoptimiert mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Berechnungen innerhalb einer nicht-lokalen generalisierten Gradienten Näherung (engl. „*generalized gradient approximation*“, GGA). [233][234] Dabei kam das *B3LYP* Hybridverfahren mit einem doppelt-nummerischen Basissatz und doppelt-nummerischen Polarisationsfunktionen (DNP) zum Einsatz. [235][236] Basierend auf diesen optimierten Grundzustandsstrukturen wurden die elektronischen $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge über die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT)-Methode berechnet. [237] Elektrostatische Wechselwirkungen der Moleküle mit einer Lösungsumgebung wurden über das *COSMO*-Modell (engl. „*conductor-like screening model*“) implementiert. [238][239] Die Farbstoffe wurden hierin gelöst in Acetonitril (CH_3CN , ACN) berechnet, da diese Umgebung am treffendsten die Bedingungen in einer Farbstoffsolarzelle nachahmt, da Acetonitril ein typisches Lösungsmittel der Redox-Elektrolyte ist. Aufgrund begrenzter Rechenkapazitäten konnte eine kovalente Ankopplung der Moleküle an die Oberfläche eines TiO_2 -Clusters leider nicht simuliert werden. Ergänzende Informationen zu diesen Rechnungen sind dem *Anhang 11.2* zu entnehmen.

¹⁴ **D131** ist kommerziell über *Mitsubishi Paper Mills* erhältlich.

¹⁵ Sämtliche Rechnungen wurden seitens *SONY* im Rahmen der Forschungskollaboration durchgeführt und für die Veröffentlichung bereitgestellt.

Das Molekülorbital-Energieschema für die Farbstoffmoleküle in ACN-Umgebung ist in den entsprechenden Abbildungen (**SY404** Abbildung 7.2, **SY-1T** Abbildung 7.3, **DD1** Abbildung 7.4) dargestellt. Darin sind die elektronischen Hauptübergänge mit ihren Übergangswahrscheinlichkeiten und den entsprechenden Oszillatorstärken eingezeichnet und zusätzlich als theoretisches Absorptionsspektrum dargestellt, welches durch Einfalten mit 20 nm breiten Gauß-Kurven in die scharfen Übergangslinien generiert wurde. Die beteiligten Grenzmolekülorbitale (HOMO-2 bis LUMO+2) mit ihrer Elektronendichteverteilung sind als isodichte Oberflächenkonturplots dargestellt.

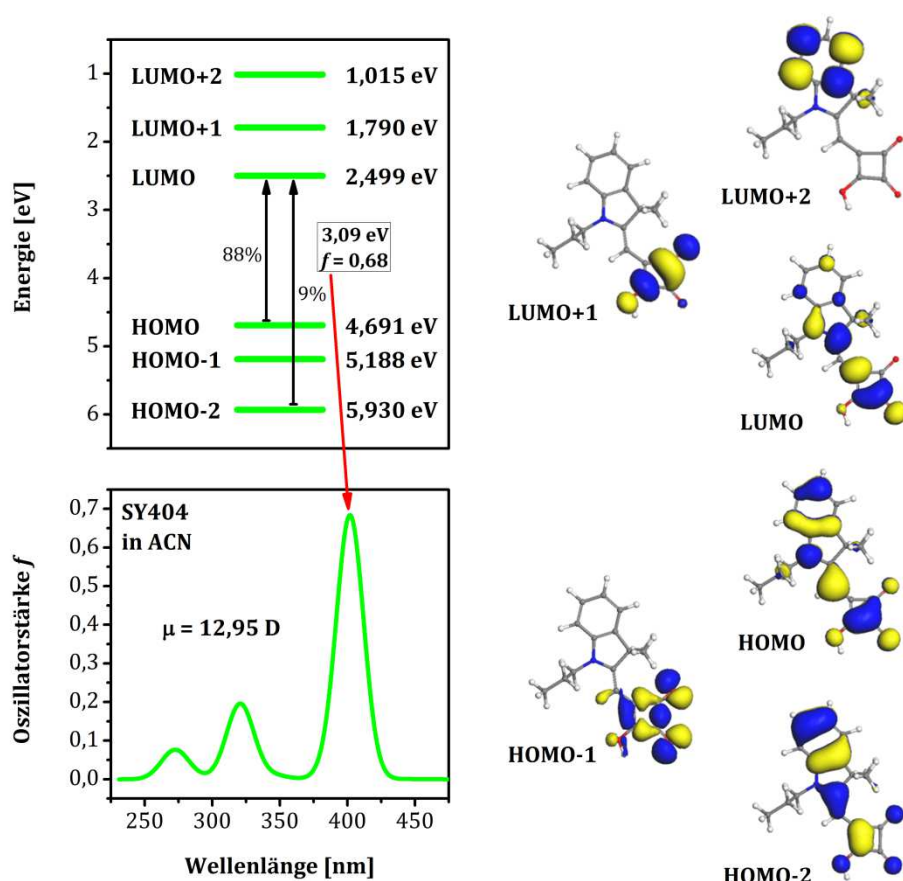


Abbildung 7.2: Berechnete Molekülorbitalenergien für **SY404** in ACN-Umgebung mit eingezeichneten elektronischen Hauptübergängen, Übergangswahrscheinlichkeiten, Oszillatorstärken und Dipolmoment. Rechts sind die Elektronendichteverteilungen der Grenzmolekülorbitale als isodichte Oberflächenkonturplots dargestellt.

Die elektronische Anregung setzt sich für die einzelnen Semi-Squaraine aus verschiedenen Überganganteilen zusammen, an denen verschiedene Grenzmolekülorbitale beteiligt sind. Mit zunehmender Molekülgröße durch die eingeführten Donoreinheiten steigt die Anzahl der verschiedenen Übergangsbeiträge. Dabei sind für alle Moleküle hauptsächlich die HOMO- und LUMO-Orbitale an den π - π^* Übergängen beteiligt, wobei mit steigender Molekülgröße auch zunehmend energetisch höherliegende und niedrigerliegende Orbitale involviert sind. Die HOMOs

der Semi-Squaraine weisen im Bereich des Indol-Gerüsts und der Donor-Bausteine eine erhöhte Elektronendichte auf, während die Elektronendichte in den LUMOs zur Quadratsäuregruppe (Anker) hin verschoben ist. Dies ist besonders für **SY-1T** und noch mehr für **DD1** ausgeprägt. Diese räumliche Trennung der Elektronendichte von besetzten und unbesetzten Orbitalen ist hierin sehr förderlich für eine effiziente Elektroneninjektion, da sich die Elektronendichte im angeregten Zustand zur Acyloin-Ankergruppe hin und damit zur TiO₂-Oberfläche verschiebt. Innerhalb der Serie steigt somit die intramolekulare Ladungstrennung mit zunehmender Donorstärke und damit der Donor- π -Akzeptor-Charakter an.

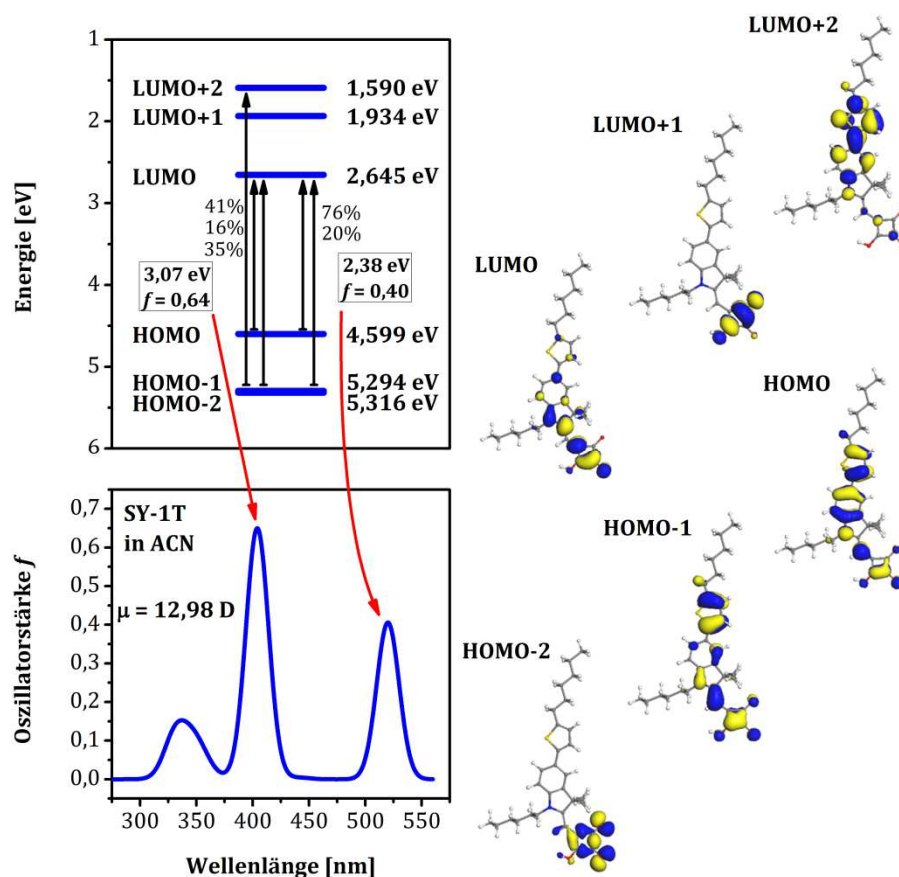


Abbildung 7.3: Berechnete Molekülorbitalenergien für **SY-1T** in ACN-Umgebung mit eingezeichneten elektronischen Hauptübergängen, Übergangswahrscheinlichkeiten, Oszillatorstärken und Dipolmoment. Rechts sind die Elektronendichteverteilungen der Grenzmolekülorbitale als isodichte Oberflächenkonturplots dargestellt.

Im Falle von **DD1** ist die gesamte Elektronendichte des HOMOs in den Thiophen- bzw. Triphenylamin-Donoreinheiten lokalisiert, während die Elektronendichte des LUMOs hauptsächlich in der Quadratsäuregruppe lokalisiert ist, sodass die Zustände komplett voneinander isoliert sind, was zu einem gesteigerten Übergangsdipolmoment und einer erhöhten Extinktion führt. Die Hauptabsorptionsbande ist mit zunehmender Molekülgröße rot-verschoben, wobei sich gleichzeitig auch der Absorptionsschwerpunkt durch die hinzukommenden Absorptionsbanden zu

kleineren Energien verschiebt. Die elektronisch weitestgehend entkoppelten Alkylketten hingegen leisten für alle Farbstoffe quasi keinen Beitrag in den am elektronischen Übergang beteiligten Grenzmolekülorbitalen.

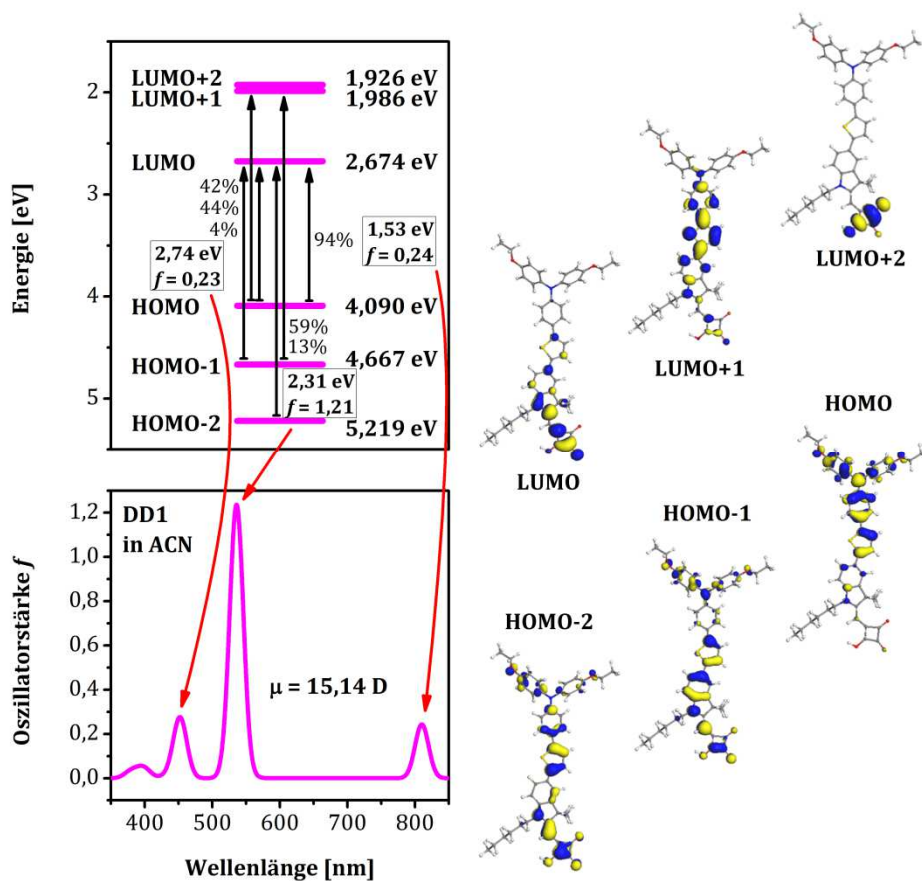


Abbildung 7.4: Berechnete Molekülorbitalenergien für **DD1** in ACN-Umgebung mit eingezeichneten elektronischen Hauptübergängen, Übergangswahrscheinlichkeiten, Oszillatorstärken und Dipolmoment. Rechts sind die Elektronendichteverteilungen der Grenzmolekülorbitale als isodichte Oberflächenkonturplots dargestellt.

Das permanente Dipolmoment der Moleküle wird durch die hier gezeigten Grenzmolekülorbitale nur schlecht repräsentiert, steigt aber innerhalb der Serie ebenfalls mit gesteigerter Molekülgröße $\mu(\text{SY404}) = 12,95 D \rightarrow \mu(\text{SY-1T}) = 12,98 D \rightarrow \mu(\text{DD1}) = 15,14 D$ an, wobei der Dipolvektor zur Ankergruppe hin zeigt. Das Dipolmoment der Indol-Referenz wurde in ACN zu $\mu(\text{D131}) = 13,32 D$ bestimmt und hat die gleiche Orientierung. Weitere Details zu den berechneten Dipolmomenten sind in *Anhang 11.2* zu finden.

7.2 Charakterisierung der Semi-Squarain-Farbstoffe in Lösung

In Anbetracht der Komplexität der untersuchten Donor- π -Akzeptor/ TiO_2 -Hybridsysteme erfolgte eine Analyse der photophysikalischen Eigenschaften der drei Semi-Squaraine **SY404**, **SY-1T**, **DD1** und der Indol-Referenz **D131** vergleichend in Lösung. Der Schwerpunkt lag hierbei auf einer differenzierten Analyse der Auswirkungen des sukzessiv gesteigerten Donor- π -Akzeptor-Charakters durch die Einführung von Thiophen- bzw. Triphenylamin-Donoreinheiten. Neben den Absorptions- und Emissions-Eigenschaften der molekularen Absorber wurde auch der entsprechende elektronisch angeregte Zustand in Lösung untersucht. Des Weiteren wird die vermeintliche Aggregation der Farbstoffe anhand natürlicher und forcierter „Alterung“ diskutiert. Auf die Analysemethoden und die Versuchsdurchführung wird detailliert in *Kapitel 5* eingegangen, sofern diese im Folgenden nicht explizit davon abweichend beschrieben werden.

7.2.1 Photophysikalische Eigenschaften

In *Abbildung 7.5* sind die absoluten Absorbanzspektren gleichkonzentrierter Lösungen der drei Semi-Squaraine und des Referenzfarbstoffes zusammengestellt. Die Farbstoffe sind darin in THF^{16} gelöst bei einer Konzentration von je 10^{-5} M . Darin wird ersichtlich, dass mit zunehmender Molekülgröße durch die Einführung stärkerer Elektronen-Donorgruppen an das Indol-Grundgerüst von **SY404** \rightarrow **SY-1T** \rightarrow **DD1** sowohl die Extinktion der Semi-Squaraine zunimmt, als auch eine Rotverschiebung der Absorptionsbande auftritt.

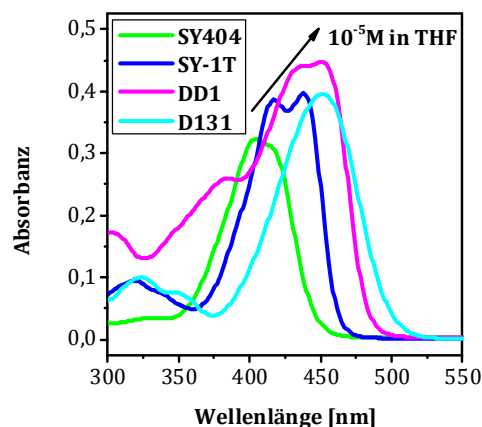


Abbildung 7.5: Absorbanzspektren der Semi-Squarain Farbstoffe (**SY404** - grün, **SY-1T** - blau, **DD1** - magenta) und des Referenzfarbstoffes (**D131** - cyan) in frisch angesetzten THF-Lösungen bei Raumtemperatur bei einer Konzentration von 10^{-5} M .

¹⁶ Als Lösungsmittel wurde Tetrahydrofuran (THF) für die Präparation gewählt, weil empirisch gefunden wurde, dass damit in den DSCs für alle 4 Farbstoffe die höchsten Effizienzen erreicht werden können, wobei der Ursprung dieses Effekts nicht völlig geklärt ist. Alle Lösungsmittel-experimente wurden daher auch in THF (*Sigma-Aldrich*, *Chromasolv*) durchgeführt.

Dies korreliert in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Absorptionseigenschaften (vgl. *Abschnitt 7.1*) mit einem erhöhten Dipolmoment durch einen gesteigerten Donor- π -Akzeptor-Charakter. Die Einführung großer Donoren führt zu einer Expansion des π -Elektronensystems und damit zu einer Verschiebung in den energieärmeren Spektralbereich. [240][241]

Unter diesen Bedingungen erstreckt sich das Absorptionsfenster der Farbstoffserie für die $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge über einen Bereich von $\sim 350 \text{ nm}$ bis $\sim 500 \text{ nm}$. Dabei zeigt **SY404** eine mehr oder weniger unstrukturierte Absorptionsbande mit drei schwer erkennbaren Schultern und einem Absorptionsmaximum bei 404 nm . Im Vergleich dazu ist das Absorptionsprofil von **SY-1T** insgesamt etwas breiter und um etwa 20 nm rotverschoben mit einer klaren Aufspaltung der beiden Absorptions-Peaks bei 417 nm und 438 nm , wobei der letztere das Maximum darstellt. In der „blauen“ Flanke ist ein leichter Schulteransatz zu erkennen. **DD1** ist noch einmal um weitere 20 nm rotverschoben mit zwei nicht ganz so deutlich voneinander getrennten Absorptions-Peaks bei 433 nm und 451 nm , hierbei fällt der zweite minimal höher aus. Die Schulter auf der „blauen“ Seite ist sehr viel stärker ausgeprägt im Vergleich zu den anderen beiden Farbstoffen und scheint sich in Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen in *Abschnitt 7.1* aus mehreren Beiträgen zusammzusetzen. Der Referenzfarbstoff **D131** ist gänzlich unstrukturiert und liegt spektral nahe bei **DD1**, absorbiert dabei aber weniger breit. Das Absorptionsmaximum liegt symmetrisch im Absorptionsschwerpunkt bei 452 nm . Die aus den Absorptionsmaxima extrahierten Extinktionskoeffizienten ϵ sind in *Tabelle 7.1* zusammengestellt.

Tabelle 7.1: Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten ϵ für alle vier Farbstoffe in THF.

Farbstoff	λ_{Max} [nm]	ϵ [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
SY404	404	$3,23 \cdot 10^4$
SY-1T	438	$3,97 \cdot 10^4$
DD1	451	$4,47 \cdot 10^4$
D131	452	$3,98 \cdot 10^4$

Die normierten Absorbanz- und Fluoreszenzspektren der 10^{-5} M THF-Lösungen sind in *Abbildung 7.6(a-d)* für die individuellen Farbstoffe mit ihren jeweiligen Maxima gezeigt. Über den Schnittpunkt von Absorbanz und Fluoreszenz wird die optische Bandlücke der Farbstoffe zugänglich. Dabei ergibt sich mit zunehmendem Molekülgröße innerhalb der Farbstoffserie eine Reduzierung der optischen Bandlücke ΔE_{0-0} : **SY404** = 442 nm ($\sim 2,81 \text{ eV}$) \rightarrow **SY-1T** = 452 nm ($\sim 2,74 \text{ eV}$) \rightarrow **DD1** = 466 nm ($\sim 2,66 \text{ eV}$). Der Trend innerhalb der Farbstoffserie wird damit aufrecht erhalten, obwohl der Stokes-Shift zwischen Absorbanz- und Fluoreszenzsignal für die Farbstoffe sehr verschieden ist. Dieser fällt für **SY-1T** und **DD1** deutlich geringer aus als für **SY404** und den Referenzfarbstoff **D131**, der die kleinste optische Bandlücke innehat (= 492 nm ($\sim 2,52 \text{ eV}$)). Beide zeigen einen Stokes-Shift von etwa 90 nm und eine vergleichsweise breite Emission, wobei Absorbanz und Fluoreszenz jeweils ohne signifikante Feinstruktur auftreten. Nur für **SY-1T** zeichnet sich eine leichte Feinstruktur ab, bei einem geringen Stokes-Shift von 33 nm , der quasi identisch ist mit dem von **DD1**. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf den Einfluss der eingeführten

Donorgruppen bezüglich der optischen Eigenschaften ziehen. So erfolgt aufgrund der Erweiterung von **SY-1T** und **DD1** um die Thiophen- bzw. Triphenylamin-Einheit die Anregung bzw. die Relaxation über unterschiedliche vibronische Zustände. Die Feinstruktur in den Absorptionsspektren von **SY-1T** und **DD1**, die sich für **SY404** nur ansatzweise andeutet, kann damit verschiedenen vibronischen Übergängen mit einer eventuell variierenden Fluoreszenzlebensdauer zugeschrieben werden.

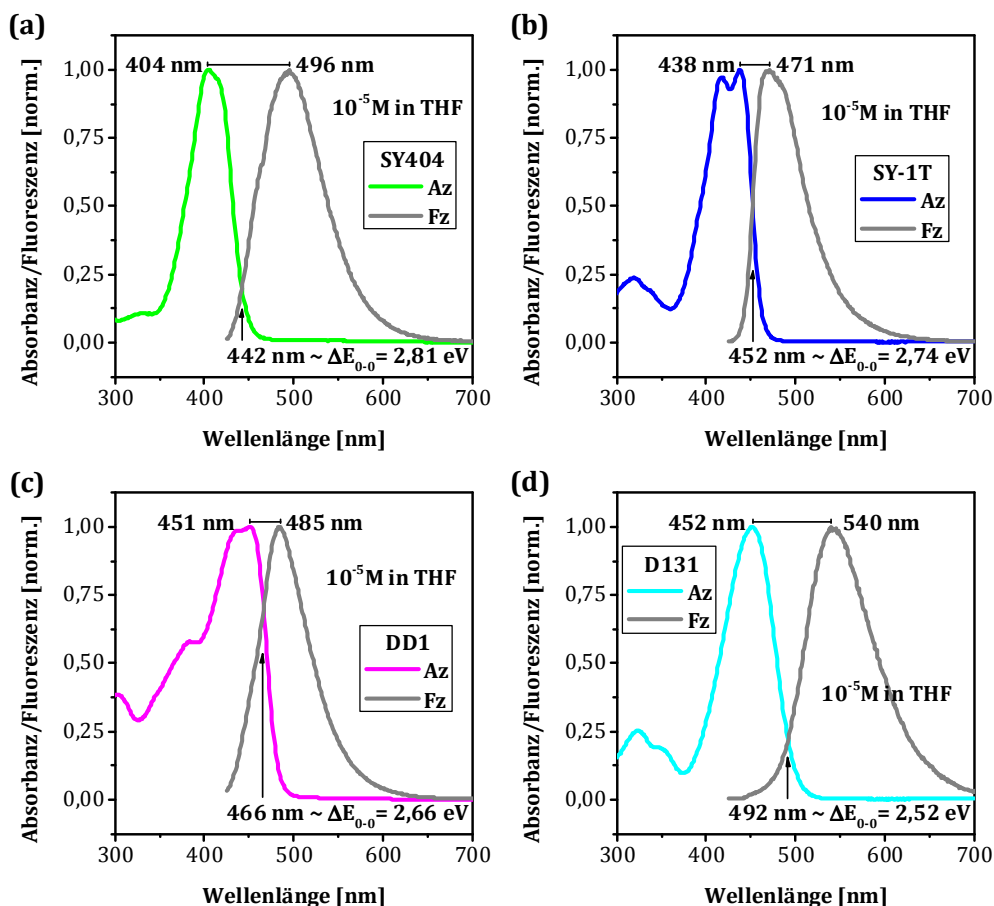


Abbildung 7.6: Normierte Absorbanz (Az)- und Fluoreszenz (Fz)-Spektren (Anregung bei 410 nm) von **SY404** (a), **SY-1T** (b), **DD1** (c) und **D131** (d) in frisch-angesetzten THF-Lösungen bei einer Konzentration von $10^{-5}M$. Angegeben sind die Wellenlängen der jeweiligen Maxima und der Schnittpunkte von Absorbanz und Fluoreszenz (optische Bandlücken).

7.2.2 Lebensdauer der angeregten Zustände

Die Lebensdauer des angeregten Zustands ist ein wichtiges Maß für die Effizienz der Elektroneninjektion und damit für die gesamte DSC-Performance, da durch sie quasi die Randbedingungen für die Injektionsrate vorgegeben werden. Für eine effiziente Ladungstrennung sollte die Injektionsrate mindestens 100mal größer sein als die Zerfallsrate des angeregten Zustands. [94] Die Fluoreszenzlebensdauer aller vier Farbstoffe in $10^{-5}M$ THF-Lösungen wurde über TRPL-Experimente verfolgt. Auf der TiO_2 -Oberfläche sinkt die Fluoreszenzlebensdauer aller vier Farbstoffe unterhalb der Zeitauflösung des TRPL-Setups von etwa 100 ps aufgrund eines ultraschnellen HETs

(Messungen sind hier nicht gezeigt), daher werden die Lebensdauern in Lösung diskutiert, welche zu einem gewissen Maß auf die Farbstoff/ TiO_2 -Systeme übertragbar sind. Die Abklingkurven der individuellen Absorber sind in *Abbildung 7.7(a-d)* dargestellt, Einzelheiten zur Methode sind dem *Abschnitt 5.1.1* zu entnehmen.

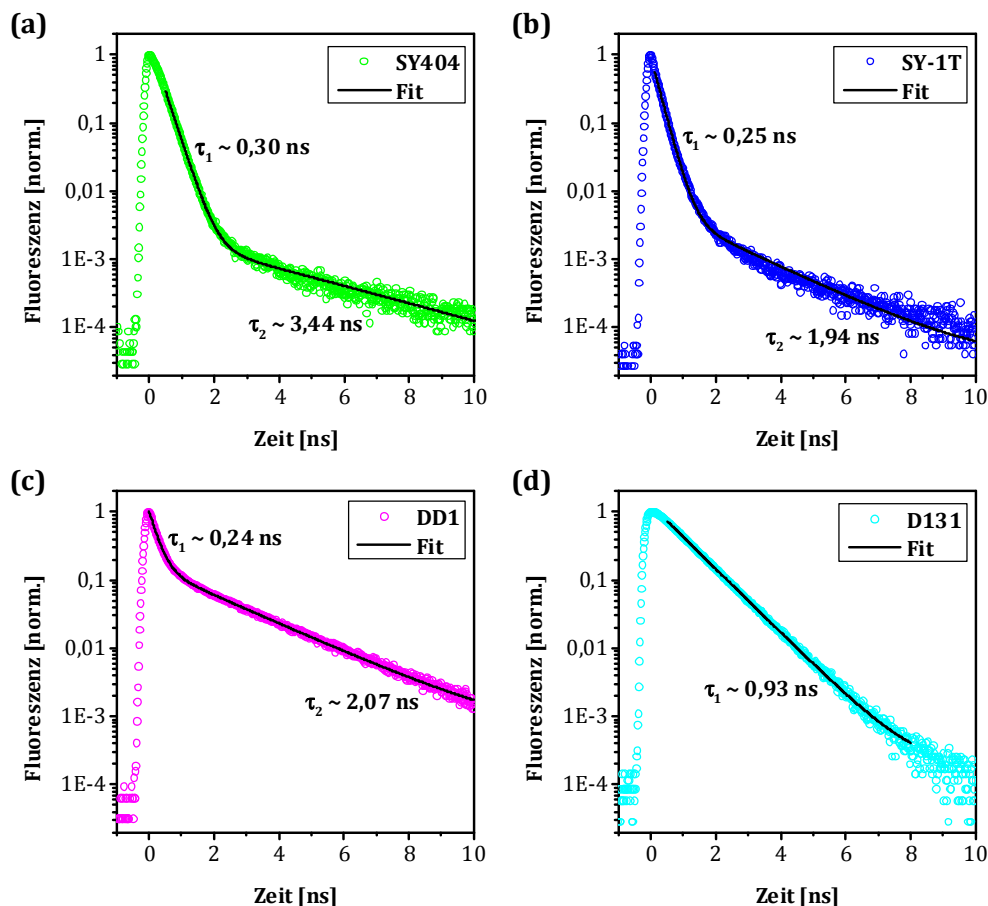


Abbildung 7.7: TRPL-Abklingkurven, gemittelt über einen Spektralbereich ab 500 nm, von **SY404** (a), **SY-1T** (b), **DD1** (c) und **D131** (d) in THF-Lösungen bei einer Konzentration von 10^{-5}M . Angegeben sind die Fluoreszenzlebensdauern aus mono- bzw. bi-exponentiellen Anpassungen der Abklingkurven.

Auffällig ist für alle drei Semi-Squaraine ein bi-exponentieller Abklingprozess, während die Indol-Referenz einem mono-exponentiellen Zerfall folgt. Dabei offenbaren **SY404**, **SY-1T** und **DD1** eine erste, sehr schnelle Haupt-Zerfallskomponente, die mit Lebenszeiten von $\sim 300\text{ ps}$, $\sim 250\text{ ps}$ bzw. $\sim 240\text{ ps}$ sehr ähnlich ausfallen. Dies sind sehr kurze Fluoreszenzlebensdauern für die Semi-Squaraine, welche in der Konsequenz sehr schnelle Injektionsdynamiken erfordern. **D131** zeigt dagegen mit einer Lebenszeit von $\sim 0,93\text{ ns}$ ein 3-4mal langsames Abklingen bis ins Grundrauschen hinein. Der schnellen Zerfallskomponente folgt bei allen Semi-Squarainen ein um etwa eine Größenordnung reduzierter Zerfall, der wiederum für alle Farbstoffe dieser Serie sehr ähnlich ausfällt. Unterschiedlich hingegen sind die jeweiligen Anteile der bi-exponentiellen Zerfallskomponenten. Während die Kurve von **DD1** bereits nach einem Abklingen von etwa 90% der ursprünglichen Signalamplitude durch den Knick den Übergang zur zweiten

Komponente anzeigt, erfolgt dieses Abknicken für **SY404** und **SY-1T** erst signifikant unterhalb eines 99%igen Zerfalls und liegt damit nur im Promillebereich vor und kann daher fast vernachlässigt werden. Aufgrund dieser sehr ähnlichen Fluoreszenzverhalten und der verwandten molekularen Struktur, muss eine Verbindung dazwischen vermutet werden, auch wenn der Ursprung dieses Verhaltens nicht vollständig geklärt ist. Die später diskutierte Alterungsproblematik (*vgl. Abschnitt 7.2.4*) gibt allerdings in guter Übereinstimmung einen Hinweis darauf, dass mit der sehr empfindlichen TRPL für die Semi-Squaraine zwei verschiedene, getrennte molekulare Spezies mit unterschiedlichem Abklingverhalten detektiert werden. Nichtsdestotrotz zeigen die drei Semi-Squaraine bemerkenswert kurze Fluoreszenzlebensdauern.

7.2.3 Spektrale Lage der angeregten Zustände

Um die Ladungsträgerdynamik seitens der molekularen Absorber verfolgen zu können, ist es notwendig, zwischen den Absorptionsbeiträgen der beteiligten Spezies, wie Grund-, angeregtem und kationischem Zustand zu unterscheiden. Während der Zugang zur Grundzustandsabsorption auch apparativ vergleichsweise einfach ist, stellt die spektrale Lokalisierung der nur lichtinduziert auftretenden, kurzlebigen angeregten und kationischen Zustände eine gewisse Herausforderung dar. Um später zwischen diesen beiden zeitlich gekoppelten Zuständen unterscheiden zu können, müssen diese weitestgehend unabhängig voneinander detektiert werden. Da die Farbstoffe auf eine Photonenabsorption hin im Allgemeinen das Stadium eines angeregten Zustands durchlaufen, sofern der Ladungstransfer nicht größtenteils direkt per *Charge Transfer* verläuft, [242] welcher eine charakteristische Absorption zeigt, muss diese von der Kationenabsorption separiert werden. [243] Im Idealfall fallen die Absorptionsbanden dieser beiden Spezies in verschiedene Spektralbereiche und sind individuell adressierbar. Andernfalls kann die Ausbildung eines Kations nach Lichtanregung auch unterdrückt werden, indem ein Elektronentransfer verhindert wird. Dazu kann der Farbstoff kovalent an ein Halbleitersystem mit großer Bandlücke wie beispielsweise Zirkoniumoxid (ZrO_2) oder Aluminiumoxid (Al_2O_3) gebunden werden, dessen Leitungsband energetisch oberhalb des Farbstoff LUMOs liegt oder der angeregte Zustand wird in Abwesenheit eines geeigneten Elektronenakzeptors (Halbleiters) erzeugt und somit eine Elektroneninjektion verhindert. [244][245][118]

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Charakterisierung der Absorptionsbanden der angeregten Zustände mittels TA für alle vier Farbstoffe in verdünnten 10^{-5} M THF-Lösung bei einer Anregungswellenlänge von 430 nm . Dabei diente das uneingeengte Weißlichtkontinuum in seiner vollen spektralen Breite zum Abtasten. Die experimentellen Details und das TA-Setup selbst sind in *Abschnitt 5.2.1* genauer beschrieben.

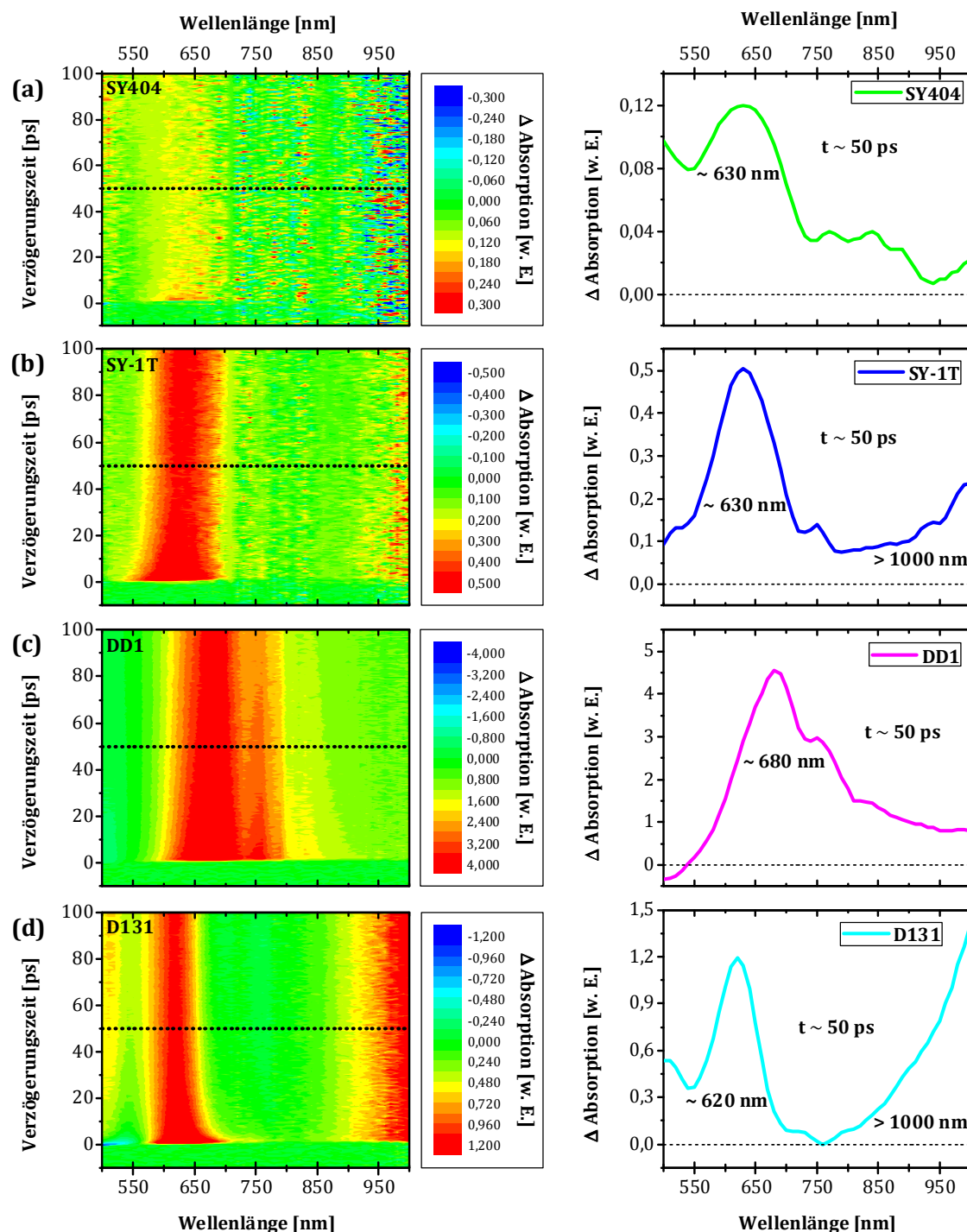


Abbildung 7.8: Transiente Absorptions-Spektren der Farbstoffe **SY404** (a), **SY-1T** (b), **DD1** (c) und **D131** (d) in 10^{-5} molaren THF-Lösungen aus fs-TA-Messungen in versiegelten Küvetten. Jeweils links gezeigt als 2D-Konturplot und rechts als Profil-Schnitt bei ca. 50 ps. Angegeben sind die jeweiligen Spektralbereiche um die Absorptionsmaxima.

Das Absorptionsverhalten der angeregten Zustände aller vier Farbstoffe in Lösung ist in *Abbildung 7.8(a – d)* je links in Form farbcodierter 2D-Konturplots in einem 100 ps-Zeitfenster nach Anregung illustriert. Die Basisbereiche ohne signifikante Absorptionsänderung sind grün, eine verstärkte Absorption rot und eine verminderte

Absorption blau gekennzeichnet. Am flachen Absorptionsverhalten bei negativen Verzögerungszeiten vor dem Zeitnullpunkt ist zu erkennen, dass alle Farbstoffe innerhalb des Repetitionsfensters vollständig relaxieren, und es nicht zur Ausbildung längerlebiger Spezies kommt. Eine scheinbare Abweichung von diesem Verhalten wird nur für **SY404** bei großen Wellenlängen aufgrund eines sehr kleinen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses sichtbar und kann als nicht „echt“ eingestuft werden. Obwohl alle Semi-Squaraine im abgebildeten Zeitfenster noch leichte Veränderungen in ihrem Absorptionsverhalten erkennen lassen, ist allen Spektren hauptsächlich ein monotones Abklingen der elektronischen Anregung zu entnehmen, so dass die maximale Absorptionsänderung bereits direkt nach der Anregung vorliegt. Einzig **D131** zeigt bei Wellenlängen unterhalb von 550 nm ein etwas anderes Verhalten: Nach einem kurzzeitig dominanten Ausbleichen des Grundzustandes folgt eine im weiteren Zeitverlauf ansteigende, positive Absorption. Der Ursprung dieses Signals ist ungeklärt. Für alle Farbstoffe sind zumindest leichte Änderungen in Form breiter Absorptionen über den gesamten erfassbaren Spektralbereich erkennbar. Auf der „blauen Seite“ wird die Absorption durch das Ausbleichen limitiert, welches nur für **DD1** mit der höchsten Signalamplitude als langanhaltendes Signal zu verzeichnen ist. Die transienten Absorptionsspektren der angeregten Zustände nach einer Zeitverzögerung von 50 ps zwischen Anregungs- und Abtastpuls sind in *Abbildung 7.8(a – d)* je rechts als Profilschnitte dargestellt. Dazu wurde die Absorption je in einem kleinen Zeitfenster gemittelt und geglättet. Nach dieser Verzögerungszeit sind mögliche Relaxationsprozesse zwischen den Schwingungsniveaus der elektronischen Zustände in Lösung weitestgehend abgeschlossen, so dass keine weitere Verschiebung der energetischen Lage der Absorptionsbande der Moleküle auftritt. [246] Die Absorptionsmaxima liegen für **SY404** und **SY-1T** je bei etwa 630 nm und für **DD1** bei etwa 680 nm, welches eine sehr breite Absorption zeigt. **D131** zeigt hingegen zwei Absorptionsschwerpunkte bei 620 nm und jenseits von 1000 nm außerhalb des Erfassungsbereiches, welche spektral voneinander getrennt sind. Ein ähnliches aber nicht so stark ausgeprägtes Verhalten ist für **SY-1T** zu erahnen, welches auf der „roten Seite“ auch eine wieder ansteigende Absorption zeigt. Diesem Phänomen wurde aber nicht weiter nachgegangen. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass die angeregten Zustände aller Farbstoffe auch auf der TiO₂-Oberfläche über einen Bereich von 500 nm bis 1000 nm hinaus zeitaufgelöste Spektren überlagernd beeinflussen und dort zumindest anteilig detektiert werden können.

7.2.4 Stabilität / „Alterung“ der Farbstoffe

Während eines frühen Zeitraums innerhalb dieser Studie konnte beobachtet werden, dass immer wieder leichte Abweichungen in den Extinktionen und der Feinstruktur in den Absorptionsspektren der gelben Farbstoffe in Lösung auftraten, welche mit dem bloßen Auge aber nicht wahrnehmbar waren. Nachdem diesen leichten Schwankungen anfänglich keine erhöhte Aufmerksamkeit beigemessen wurde, und diese Schwankungen Mess- und Wägefehlern zugeschrieben wurden, wurde diesem Effekt schließlich explizit nachgegangen.

Relevant wird die Diskussion einer etwaigen Veränderung der Farbstoffe in Lösung unter dem Gesichtspunkt, dass typischerweise vor dem Beginn einer Mess- oder Präparations-Serie je 2×10^{-4} molare Stammlösungen der Farbstoffe mit einem

Volumen von 10 ml angesetzt werden, welche dann über die Folgetage aufgebraucht und zwischenzeitlich mit N₂ gespült, versiegelt unter Lichtausschluss im Kühlschrank bei etwa 0°C aufbewahrt werden. So werden die vermeintlich frischen Farbstofflösungen zwischenzeitlich öfter Temperaturschwankungen, dem Raumlicht und der Atmosphäre ausgesetzt, bis sie schließlich aufgebraucht sind. Bei einer eventuellen Veränderung während der normalen Handhabung und der verschiedenen Präparationsschritte wäre somit eine Vergleichbarkeit der Farbstoffe in Lösung und der resultierenden Farbstoff/TiO₂-Elektroden nur in Abhängigkeit des Alters der Farbstofflösung bei ähnlicher Historie möglich. Auch in Bezug auf einen Einsatz in Farbstoffsolarzellen ist eine mögliche Veränderung der Absorbermoleküle vor, während und nach der Präparation der DSCs von höchster Wichtigkeit, könnten sich doch die Eigenschaften der Farbstoffe signifikant über die Zeit ändern und damit entscheidend die Effizienz des Devices beeinflussen. Die hier gemachten Beobachtungen lassen in gewisser Weise auch Rückschlüsse auf die Langzeitstabilität zu, obgleich sich die chemische Umgebung innerhalb der Farbstoffsolarzelle signifikant von den hier gewählten (Präparations-)Bedingungen unterscheidet und somit eine eventuelle Veränderung grundsätzlich anders verlaufen kann oder auch gar nicht auftreten muss. Nichtsdestotrotz könnte eine vorausgegangene Veränderung des Absorbers auch auf das fertige Device „vererbt“ werden.

Um dem Veränderungseffekt nachzugehen, wurden bei allen durchgeführten Experimenten die frisch-angesetzten Farbstofflösungen (sowohl die jeweiligen Stammlösungen als auch die verdünnten Lösungen) nach der Behandlung im Ultraschallbad in Küvetten gefüllt, mit Stickstoff gespült und luftdicht mit Stopfen und Parafilm verschlossen, um eine Konzentrationsänderung aufgrund von Lösungsmittelverdunstung und eine Degradation aufgrund von Luftsauerstoff weitestgehend zu eliminieren. Die Beobachtung erfolgte anhand mehrtägiger Messreihen der drei Semi-Squaraine und der Referenz in THF mit 20facher Verdünnung ($c = 10^{-5} M$). Die Küvetten wurden zwischen den Absorptionsmessungen unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gelagert, um eine etwas beschleunigte Änderung zu forcieren. In *Abbildung 7.9(a – d)* sind die resultierenden Absorbanzspektren der zu Beginn noch gelben, frischen Farbstoffe und exemplarisch nach Alterung von 36 h und 48 h in der Küvette dargestellt. Für **SY-1T** und **DD1** ist außerdem noch das Ergebnis einer 7-tägigen Alterung gezeigt. Aus den Spektren geht eindeutig hervor, dass der Referenzfarbstoff **D131** quasi keiner Veränderung über die Zeit unterliegt und damit als sehr stabil einzuschätzen ist, während alle Semi-Squaraine deutliche Alterungsanzeichen bei Raumtemperatur aufweisen. Neben einer alterungsbedingten Intensitätsabnahme der gemessenen Absorbanz kann für alle drei Farbstoffe auch eine Änderung der Struktur des Spektrums verzeichnet werden: Während jeweils die Hauptabsorptionsbanden im gelben Spektralbereich reduziert werden, gewinnen Absorptionsbanden im nahen UV weniger stark ausgeprägt an Intensität. Dabei kann festgestellt werden, dass sich die Absorbanzspektren je in einem sogenannten isosbestischen Punkt (**SY404** & **SY-1T** ~350 nm) schneiden, welcher besonders klar bei der Alterung von **DD1** (~400 nm) ausgebildet ist. Durch das Auftreten eines solchen isosbestischen Punktes, an dem sich die Gesamtaborption während der (Alterungs-)Reaktion nicht ändert, sind somit Ausgangsstoff und entstehendes Endprodukt direkt miteinander korreliert. Somit kann für alle drei Semi-Squaraine auf eine vergleichbare Umwandlung der Ausgangs-Spezies in

entsprechende Endprodukte mit ähnlicher Extinktion geschlossen werden bei einer deutlich blau-verschobenen Absorption. Die Formänderung des Spektrums geht mit dem Verblässen der verdünnten Farbstofflösungen einher, da die Produkte nicht mehr im sichtbaren Spektralbereich absorbieren und daher farblos erscheinen. In Einzelfällen konnte diese Entfärbung auch bei sehr alten, im Kühlschrank gelagerten Farbstofflösungen beobachtet werden, so dass angenommen wird, dass eine erhöhte Temperatur beschleunigend wirkt, aber prinzipiell auch bei tieferen Temperaturen derselbe Prozess abläuft. Die Tatsache, dass sich die Absorptionseigenschaften der Farbstoffe während der Umwandlung ändern, belegt, dass sich die grundlegenden Eigenschaften der chromophoren Gruppen selbst innerhalb der Moleküle ändern müssen. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre das Brechen kovalenter Bindungen innerhalb der Chromophore, deren Bruchstücke eine blau-verschobene Absorption bei verminderter Extinktion aufgrund eines verkleinerten π -Elektronensystems bei gleichzeitig reduziertem Donor- π -Akzeptor-Charakter aufweisen.

Aufgrund der Tatsache, dass die beobachtete Alterung und Entfärbung der Farbstoffe subjektiv stärker in den verdünnten Farbstofflösungen zu beobachten war, kann andererseits vermutet werden, dass die Farbstoffmoleküle bei hoher Konzentration (in Stammlösung) Aggregate bilden, welche sich in Verdünnung mit der Zeit lösen oder zu anderen (kleineren) Aggregaten umwandeln. Somit würde das anfänglich aufgenommene Spektrum der Semi-Squaraine dem Absorbanz-Signal der Aggregate entsprechen, während das mit der Zeit entstehende Spektrum eher dem Absorptionsverhalten der Farbstoffmonomere oder einer anderen Form von Aggregaten entsprechen würde, wie es beispielsweise von *McKerrow et al.* bei Squarainen beobachtet wurde. [247] Dabei ist es möglich, dass die Farbigkeit auf der Art der Aggregation der Moleküle basiert. Durch Änderung der Aggregation oder Auflösung der Aggregate kann die Farbigkeit demnach verändert oder reduziert auftreten, wodurch sich die Entfärbung der Lösungen mit der Zeit erklären ließe. [248]

Dabei konnte das Vorliegen von Aggregaten anhand eines Spektrenvergleichs im Rahmen eines potenziellen Einflusses der chemischen Umgebung in *Abbildung 8.2* weitestgehend ausgeschlossen werden. Zur genauen Klärung der Frage, ob es sich bei der Alterungserscheinung der Semi-Squaraine um eine reversible Umstrukturierung bzw. Auflösung von Aggregaten oder um den irreversiblen Zerfall der Farbstoffmoleküle in Bruchstücke handelt, wurden exemplarisch genauere Untersuchungen anhand **DD1** und **SY-1T** durchgeführt, da diese Verbindungen eine sehr ausgeprägte Veränderung aufzeigen. Die Grundidee war dabei, den Alterungsprozess durch eine vorsätzliche Zerstörung der Farbstoffmoleküle mittels photochemischer Degradation zu forcieren, und die UV/VIS- und Fluoreszenz-Spektren der natürlich gealterten mit denen der zerstörten Farbstoffe zu vergleichen. Dazu wurden jeweils 20fach verdünnte Farbstofflösungen in eine Küvette gefüllt und bei geöffnetem Deckel mit einer starken Blitzlichtlampe (*Mikrosat Digital 5R*, 650W Halogen, Blitzenergie 500Ws) bestrahlt. Durch das Fehlen des Deckels ist gewährleistet, dass die Farbstoffmoleküle mit der Umgebungsluft reagieren können, ähnlich wie bei der Probenpräparation. Die lichtangeregten, reaktiven Farbstoffe können so mit diradikalischem Luftsauerstoff abreagieren und so zusätzlich zur Farbstoffzersetzung beigetragen werden. Die Anfälligkeit für den durch

Lichteinwirkung beschleunigten Zerfall von Squarainen und anderen Farbstoffen ist dabei bekannt. [249]

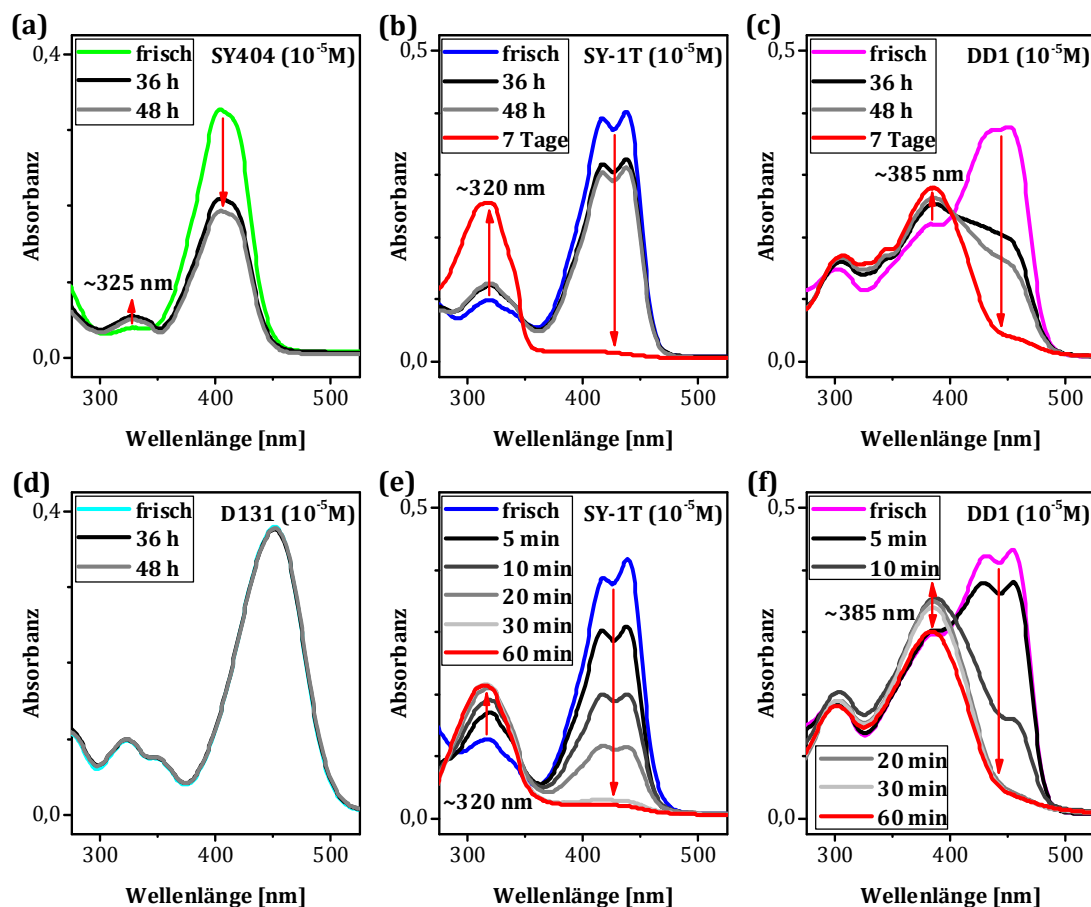


Abbildung 7.9: Absorbanzspektren der Farbstoffe **SY404** (a), **SY-1T** (b), **DD1** (c) und **D131** (d) gelöst in THF, gemessen in Abhängigkeit von der vergangen Zeit seit dem frischen Ansetzen. Die Küvetten wurden nach Abfüllung luftdicht versiegelt und zwischen den Messungen in Dunkelheit bei Raumtemperatur gelagert. Absorbanzspektren identischer Lösungen von **SY-1T** (e) und **DD1** (f) in offenen Küvetten, bei denen eine „Alterung“ mittels intensiver Belichtung bei Raumtemperatur forciert wurde.

Die Veränderung der Absorbanz wurde schrittweise in Abhängigkeit der Bestrahlungszeit mit der Blitzlichtlampe aufgenommen, während Fluoreszenzspektren lediglich von den finalen Proben aufgezeichnet wurden und exemplarisch für **SY-1T** in *Abbildung 7.10(a – c)* gegenübergestellt sind. Die Fluoreszenzmessungen liefern hierbei redundante Informationen, so dass diese Messungen für **DD1** hier nicht gezeigt sind. Nach einer einstündigen Belichtung konnte die Farbigkeit der Farbstofflösungen deutlich reduziert werden, wobei **SY-1T** bei diesem Vorgang nahezu vollständig entfärbt ist, während **DD1** noch leicht farbig, aber deutlich verblasst erscheint. Der Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Absorbanzänderung von natürlicher mit forcierter Alterung offenbart einen nahezu identischen Ablauf. Die finalen Spektren von **SY-1T** und **DD1**, welche in *Abbildung 7.9(b & e)* bzw. *(c & f)* in Rot dargestellt sind, sind quasi identisch bei vergleichbarer Intensität. Dabei bildet sich für **SY-1T** ein Maximum bei etwa 320 nm

aus, welches stetig mit der Abnahme der Absorptionsbande bei 430 nm ansteigt. Für **DD1** entsteht eine verstärkte Absorptionsbande bei 385 nm, wobei generell eine leicht stärkere Absorption bei höheren Energien einsetzt. Das vorzeitige Abklingen dieser Absorptionsbande kann dabei einer Degradation dieses Endproduktes selbst zugeschrieben werden, welches anders als bei **SY-1T** im Erfassungsbereich der Blitzlichtlampe liegt. Dies gibt einen eindeutigen Hinweis darauf, dass während der natürlichen Alterung identische Prozesse ablaufen, wie bei der photochemischen Degradation der Farbstoffe in Gegenwart von Sauerstoff.

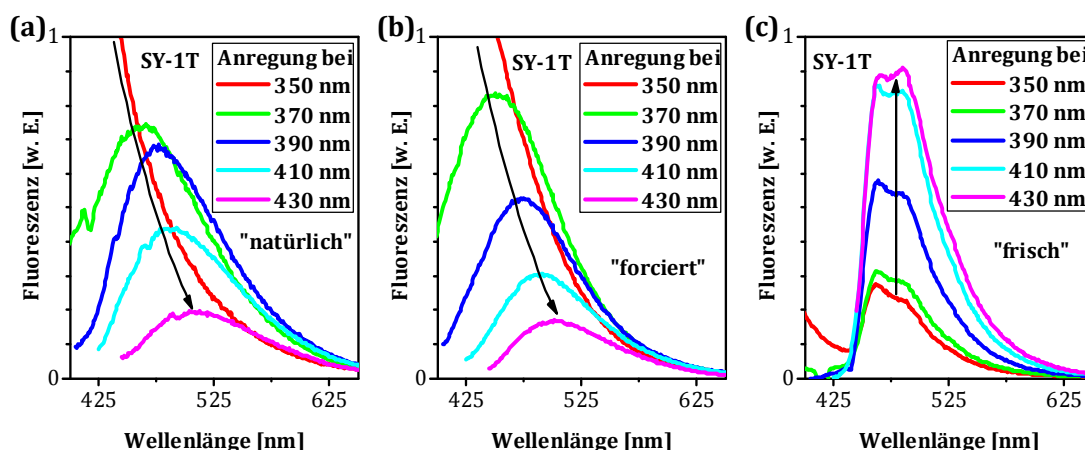


Abbildung 7.10: Gegenüberstellung des Fluoreszenzverhaltens von **SY-1T** in verdünnter THF-Lösung nach natürlicher (a) und durch Belichtung forcierter (b) Alterung und in vergleichsweise frischer Lösung (c).

Auch die Fluoreszenzspektren von **SY-1T** in *Abbildung 7.10* bestätigen diesen Befund. So sind die Fluoreszenzspektren bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen zwischen den verschiedenen Alterungen prinzipiell identisch, während sich das Fluoreszenzverhalten der frischen Farbstofflösung deutlich davon unterscheidet und nur eine Spezies nachweist. Der Shift der Fluoreszenzmaxima mit der Anregungswellenlänge belegt hier eindeutig die Gegenwart mindestens zweier, unterschiedlich absorbierender und fluoreszierender Spezies nach Alterung, wobei der Hauptabsorber relativ zu kleineren Wellenlängen verschoben ist.

Des Weiteren wurde als Gegenprobe versucht, die Farbigkeit der durch natürliche Alterung entfärbten Farbstofflösung durch Konzentrationserhöhung wiederherzustellen. Hierzu wurden die farblosen Lösungen einerseits mit Stickstoff durchspült, um das Lösungsmittel schonend abzuziehen, andererseits wurden diese Lösungen wieder in den Kühlschrank überführt, um die Löslichkeit der Farbstoffe zu reduzieren. Falls es sich in den entfärbten Lösungen um gelöste oder umstrukturierte Aggregate handelt, sollte es möglich sein, diese Entfärbung durch eine forcierte Aggregatbildung entsprechend des Ausgangszustandes rückgängig zu machen. Eine solche Beobachtung konnte allerdings nicht gemacht werden.

Zusammenfassend lässt sich für die Semi-Squaraine an diesem Punkt also schlussfolgern, dass es keine eindeutigen Belege für eine wie auch immer geartete Aggregation der Farbstoffe in Lösung gibt. Vielmehr kann die Entfärbung einer gewissen chemischen Instabilität der monomeren Farbstoffmoleküle zugeschrieben

werden, welche vor allem bei Raumtemperatur und in Verdünnung nachgewiesen werden kann. Die vermeintlich verstärkte Degradation der Farbstoffe in verdünnter Lösung ist einer längeren, ungeschützten Handhabung bei Raumtemperatur und Licht mit gleichzeitig erhöhtem Kontakt zu Sauerstoff geschuldet. Dabei kann aber angenommen werden, dass die konzentrierten Stammlösungen einem identischen Prozess unterliegen und dieser Prozess unabhängig von der Konzentration in stark verlangsamter Form auch bei den kühl und dunkel gelagerten Lösungen abläuft.

So konnte mit dem zunehmenden Alter der Stammlösungen statistisch eine leicht reduzierte Färbung der TiO_2 -Filme in Verbindung gebracht werden, obgleich die Farbstoffmoleküle stets im großen Überschuss angeboten wurden. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Zerfall der Semi-Squaraine über eine Umkehrung der Synthese verläuft (vgl. *Anhang 11.3*), wobei die entfärbten Bruchstücke teilweise immer noch zum Ankern auf der TiO_2 -Oberfläche befähigt bleiben (vgl. *Abschnitt 7.3.1*) und den intakten Absorbern Bindungsplätze streitig machen (vgl. *Kapitel 8*).

7.3 Charakterisierung der Semi-Squarain/ TiO_2 -Grenzfläche

Die Absorber/Halbleiter-Grenzfläche und der Elektronentransfer an diesem Interface sind das zentrale Thema in dieser Arbeit. Zugleich stellt diese Grenzfläche das wichtigste Element innerhalb einer Farbstoffsolarzelle dar, da hier die Ladungsträger-Erzeugung und -Trennung erfolgen. Im Mittelpunkt dieses Abschnitts stehen die elektronische TiO_2 /Farbstoff-Kopplung und eine fundierte Einschätzung der Oberflächensituation an den gefärbten Elektroden für alle vier Farbstoffe. Die Grenzfläche wurde hierfür an Luft und im Vakuum mit stationären optischen Methoden und mittels Photoelektronenspektroskopie charakterisiert. Anhand dieser Daten kann die elektronische Bandanpassung konstruiert werden, welche im Folgenden diskutiert wird. Des Weiteren erfolgte die spektrale Erfassung der kationischen Absorptionsbande über zeitaufgelöste PIA-Messungen an diesem Interface. Die Herstellung der mesoporösen TiO_2 -Elektroden selbst und die Interface-Präparation sind in *Kapitel 6* beschrieben, sofern nicht abweichend angegeben.

7.3.1 Farbstoff/Halbleiter-Kopplung

Für die Semi-Squarain-Farbstoffe wird eine Adsorption an die TiO_2 -Oberfläche via zweizähniger, dissoziativer Bindungsmode in Form eines Chelatkomplexes angenommen, ähnlich zur Geometrie von Anthocyan-Farbstoffen mit α -Hydroxyketon-Gruppe oder Catechol-Derivaten mit Endiol-Formation. [250][251][243] Dabei bildet die Acyloin-Ankergruppe mit einem Oberflächen-Ti(IV) einen stabilen 5-gliedrigen Ring aus, nach Abspaltung eines Protons, welches mit einer Hydroxylgruppe von der Halbleiteroberfläche zu einem flüchtigen Wassermolekül kombiniert und somit ein Bindungsplatz vakant wird (*siehe Abbildung 7.11*). [252] Die kovalente Bindung erfolgt demnach über Ti^{3+} -Sauerstoffvakanzten (*siehe Abbildung 8.11*). Es wird vorgeschlagen, dass dieser zweizählige Chelatkomplex eine energetisch sehr stabile Spezies darstellt mit einer sehr hohen Wahrscheinlichkeit für eine effiziente Elektroneninjektion. [242] In guter Übereinstimmung damit wird für Chinizarin-basierte Absorber, in welchen

Keto- und Hydroxygruppe in β -Position relativ zueinander stehen, die Formation eines 6-gliedrigen Chelatkomplexes erwartet. [253] Aber auch andere kovalente Adsorptionsgeometrien wie eine zweizählige Verbrückung über zwei benachbarte Titanatome werden diskutiert. [254]

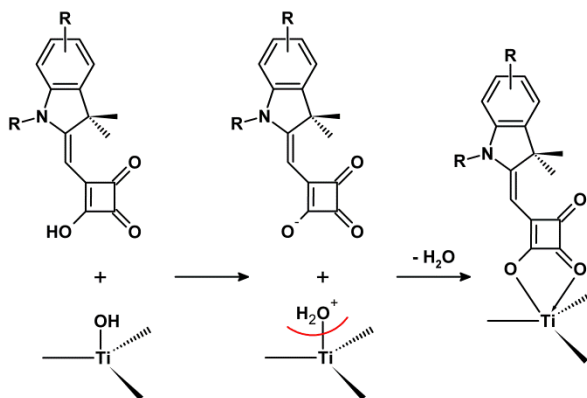


Abbildung 7.11: Schematische Darstellung des kovalenten Bindungsvorgangs zwischen Acyloin-Gruppe und TiO_2 -Oberfläche via dissoziative, zweizählige Adsorption und Wasserabspaltung. Als Vorzugskonfiguration wird die Ausbildung eines stabilen, 5-gliedrigen Chelatkomplexes angenommen.

Was auch immer genau die Vorzugsbindungsmode der Semi-Squaraine auf der TiO_2 -Oberfläche ist, oder ob auch verschiedene Bindungsgeometrien simultan existieren, ist es sehr erstaunlich, was ein Vergleich der Absorptionsspektren der Farbstoffe in Lösung und adsorbiert an die mesoporösen TiO_2 -Filme offenbart. Die standardisierte Probenpräparation wird in Kapitel 6 detailliert geschildert. In Abbildung 7.12(a – d) sind die normierten Absorbanzspektren aller vier Farbstoffe in 10^{-5} molarer THF-Lösung und adsorbiert an die Halbleiteroberfläche gegenübergestellt. Die Absorbanzen wurden aus individuellen Transmissions- und Reflexionsmessungen der gefärbten Elektroden errechnet. Zugunsten einer weniger irreführenden Interpretation wurde die Absorbanz um die TiO_2 -Anteile korrigiert. Die drei Semi-Squaraine zeigen im Vergleich zur Lösung eine signifikante spektrale Verbreiterung und eine Rotverschiebung der Absorption. Während die absolute Lage der Absorptionsmaxima den Einfluss der Farbstoff/Halbleiter-Wechselwirkungen nur unzureichend wiedergibt und so nur für **SY404** eine starke Verschiebung diagnostiziert werden kann, während **SY-1T** nur eine moderate und **DD1** fast gar keinen Rot-Shift des Maximums aufweisen, werden die geänderten Absorptionseigenschaften gut ersichtlich über die Lage der „roten“ Absorptionsflanken: **SY404** zeigt eine Erweiterung um etwa 50 nm in den roten Spektralbereich, **SY-1T** und **DD1** um etwa 70 nm. Dabei beruht diese Erweiterung für **DD1** Großteils auf der sehr stark ausgeprägten Absorptionsverbreiterung, die auf der „blauen“ Seite durch die Absorption der TiO_2 -Bandkante überdeckt wird, und weniger auf einem globalen Rot-Shift. Etwas anders verhält es sich mit **SY404** und **SY-1T**, wo die Verbreiterung insgesamt geringer ausfällt, dafür der Rot-Shift aber sehr klar erkennbar ist. Auf der „blauen“ Seite wird die Farbstoffabsorption hier kaum durch den Halbleiter abgeschnitten.

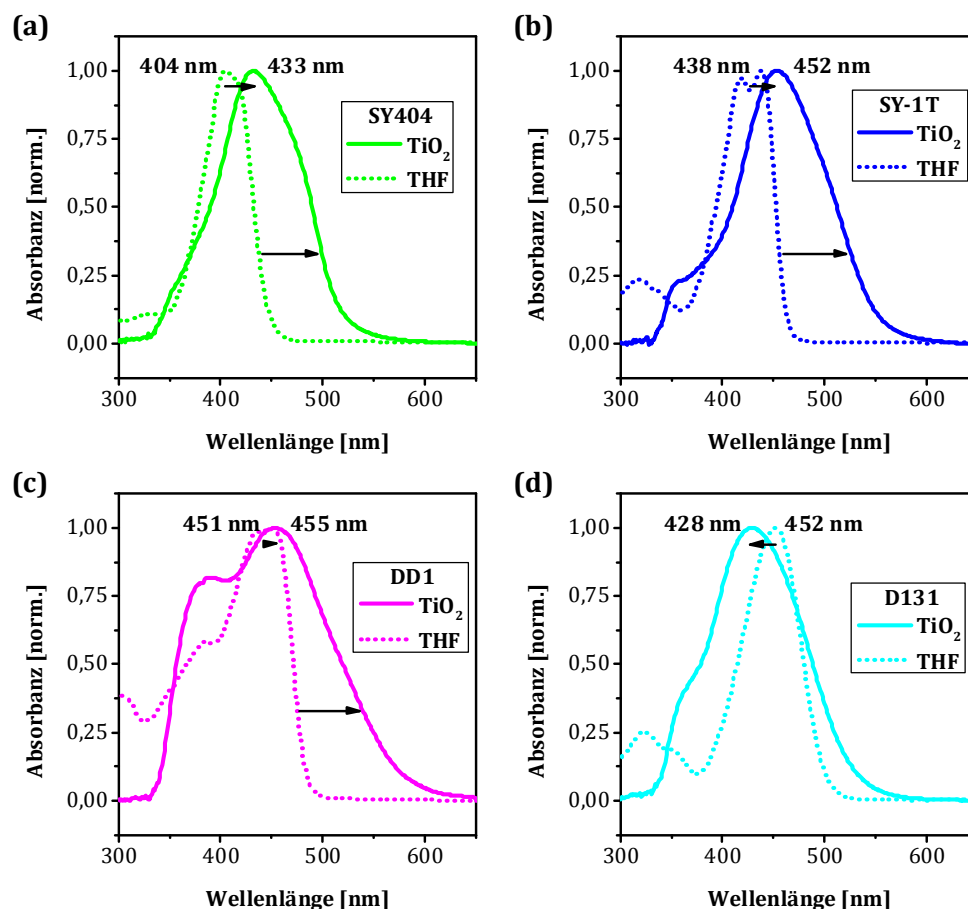


Abbildung 7.12: Vergleich der Absorptionseigenschaften der drei Semi-Squaraine (a-c) und der Referenz (d) in Lösung (10^{-5} M THF) und adsorbiert an die TiO₂-Kolloid-Oberfläche nach Standardpräparation mit kurzem Spülen in normierter Darstellung. Hervorgehoben ist die Lage der jeweiligen Absorptionsmaxima.

Die Veränderung des Spektrums im Vergleich zu den ungebundenen, gelösten Farbstoffen in THF liegt der Änderung der chemischen Umgebung zugrunde. Aufgrund der Kopplung an TiO₂ über die Acyloin-Ankergruppe, die Bestandteil des Semi-Squarain-Chromophors ist, findet eine räumliche Expansion des elektrischen Systems statt, da gemeinsame Zustände ausgebildet werden. Durch diese zusätzlichen Zustände kommt es zu einer bathochromen Verbreiterung, die eine eindeutige Signatur für eine starke elektronische Kopplung zwischen den Semi-Squarainen und dem TiO₂ darstellt, welche auch für andere Farbstoffe gebunden an TiO₂-Nanostrukturen mit direkt gekoppelten Chromophor beobachtet wird. [255] Huber *et al.* erklärt den Absorptions-Rot-Shift eines stark gekoppelten Farbstoff/TiO₂-Systems u.a. mit der zusätzlichen Ausbildung einer *Charge Transfer*-Bande in Verbindung mit einem Ligand-zu-Metall-Ladungstransfer. [256] In diesem Fall ist ein direkter $\pi_{HOMO} \xrightarrow{h\nu} 3d_{Ti}$ -Übergang vom Farbstoffgrundzustand in das Halbleiterleitungsband an der Absorption des Farbstoff/TiO₂-Systems beteiligt. Für die Semi-Squaraine kann dabei hauptsächlich eine bathochrome Verbreiterung diagnostiziert werden, welche einen solchen Absorptionsbeitrag nur anhand der leichten Schultern in den „roten“ Absorptionsflanken, besonders für **SY404** und **SY-1T** in *Abbildung 7.12(a & b)* erahnen

lässt. Dies kann zumindest als teilweise Ausbildung eines *Charge Transfer*-Zustandes interpretiert werden. Die Verbreiterung selbst kann hauptsächlich einer gewissen heterogenen Verteilung der Farbstoff/TiO₂-Komplexe zugeschrieben werden, in dem Sinne, dass die chemischen Umgebungen für die einzelnen Farbstoffmoleküle auf der TiO₂-Oberfläche nicht exakt identisch sind, [257] sondern es eine gewisse Variationsbreite in der Bindungssituation gibt. [258] Im Gegensatz dazu ergibt sich für die Indol-Referenz **D131** mit seiner klassischen Cyanoacrylsäure-Ankergruppe neben einer moderaten Absorptionsverbreiterung gleichen Ursprungs eine leichte Blauverschiebung des Spektrums. Diese Verschiebung in den blauen Spektralbereich wird in guter Übereinstimmung mit der Literatur beobachtet und ist teilweise durch eine mögliche Ausbildung von H-Aggregaten auf der Halbleiteroberfläche begründet. [259] Für vergleichbare organische Farbstoffe mit Cyanoacrylsäure-Ankergruppe wird dieser Blau-Shift auch beobachtet und mit der Deprotonierung des Ankers in Verbindung gebracht. [260] Allerdings kann das Ausmaß der Blauverschiebung zusätzlich als Hinweis auf die Stärke der Bindung an TiO₂ angesehen werden. Im Vergleich zu den Semi-Squarainen, deren Chromophore durch die Kopplung eine starke Wechselwirkung mit dem Halbleiter ausführen, gehen bei **D131** größtenteils die Orbitale der Ankergruppe in die Bindung zum TiO₂ ein, wodurch sich das Chromophor und somit das Absorptionsspektrum kaum ändert. Der Blau-Shift kann neben der Ausbildung von H-Aggregaten auch auf eine Verringerung der Elektronendichte im Chromophor von **D131** zurückgeführt werden, um eine stabile Kopplung zu etablieren. Dadurch wird die Ausdehnung des konjugierten π -Elektronensystems verkleinert und der Donor- π -Akzeptor-Charakter verringert, was zu einer Blauverschiebung der Absorbanz führt. Für **D131** kann daher ebenfalls eine stabile Bindung zum Halbleiter identifiziert werden.

Die starke elektronische Kopplung durch die Acyloin-Ankergruppe wird des Weiteren durch eine bathochrome Verschiebung der jeweiligen Fluoreszenzbanden der verankerten Farbstoffe auf TiO₂ relativ zu den Farbstofflösungen belegt, welche in *Abbildung 7.13(a – d)* dargestellt sind. [255] Im Vergleich zu den Fluoreszenzmaxima in Lösung in *Abbildung 7.6(a – d)* können die folgenden Rot-Shifts festgestellt werden: $\Delta\lambda(\text{SY404}) \sim 27 \text{ nm}$; $\Delta\lambda(\text{SY-1T}) \sim 91 \text{ nm}$; $\Delta\lambda(\text{DD1}) \sim 89 \text{ nm}$; $\Delta\lambda(\text{D131}) \sim 8 \text{ nm}$. In Analogie zur Absorption kann für alle Semi-Squaraine wiederum ein erheblicher Rot-Shift beobachtet werden, während **D131** keine nennenswerte Verschiebung der Fluoreszenzbande aufzeigt, sondern vielmehr eine leichte Verbreiterung. Auffällig ist allerdings die unterschiedliche Entwicklung der Stokes-Shifts der vier Farbstoffe in THF und gekoppelt an die TiO₂-Oberfläche, welche in *Tabelle 7.2* gegenübergestellt sind.

Tabelle 7.2: Gegenüberstellung der Stokes-Shifts der vier Farbstoffe in Lösung und auf dem Halbleiter.

Farbstoff	in THF [nm]	auf TiO ₂ [nm]
SY404	92	90
SY-1T	33	110
DD1	34	119
D131	88	120

Während diese mit intramolekularer Schwingungsrelaxation verknüpfte Verschiebung für **SY404** in THF und auf der TiO₂-Oberfläche etwa gleich groß ausfällt trotz reduzierter Bandlücke, fallen diese Verschiebungen für **SY-1T** und **DD1** auf dem Halbleiter 3 – 4mal so hoch aus wie in Lösung und zeigen damit eine Umkehrung des Trends. Daraus muss geschlussfolgert werden, dass die Absorptions- und Emissionsprozesse auf der Halbleiteroberfläche über andere Schwingungszustände verlaufen, als für die gelösten Moleküle. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass nur *die* angeregten Farbstoffmoleküle ein Lumineszenzsignal aussenden, die kein Elektron injiziert haben, kann dies als Indiz dafür verstanden werden, dass die Elektroneninjektion von **SY404** von einem anderen Schwingungsniveau aus, bzw. nach einer abweichenden Schwingungsrelaxation des angeregten Zustands erfolgt, als bei den beiden größeren Farbstoffen dieser Serie mit den erweiterten Thiophen- bzw. Triphenylamin-Einheiten und den verlängerten Alkylketten. In Bezug auf die Marcus-Theorie (vgl. Gleichung (37)) kann das mit unterschiedlich großen Reorganisationsenergien λ_R aufgrund unterschiedlicher Molekülgrößen in Übereinklang gebracht werden. Die Vergrößerung des Stokes-Shifts von **D131** kann weitestgehend mit der hypsochromen Verschiebung der Absorptionsbande auf der TiO₂-Oberfläche in Verbindung gebracht werden, sodass hier wie bei den ähnlich großen **SY-1T** und **DD1**-Molekülen unterschiedliche Übergänge in Lösung und auf der Halbleiteroberfläche mit vergleichbaren Reorganisationsenergien beobachtet werden. Die Vermutung einer kleineren vibronischen Reorganisationsenergie für das signifikant kleinere **SY404**-Molekül erscheint dabei durchaus als logische Konsequenz. Die vermeintlichen Auswirkungen unterschiedlicher intramolekularer Schwingungsrelaxationen auf die Elektroneninjektionsdynamik werden in Abschnitt 7.4.4 nochmals aufgegriffen und diskutiert. In Abbildung 7.13(c) ist zu erkennen, dass sich ein zweiter Absorptionspeak um 380 nm für **DD1** nicht im Fluoreszenzspektrum manifestiert, was in guter Übereinstimmung mit den Berechnungen in Abbildung 7.4 ein Anzeichen für die Anregung unter Beteiligung höherliegender Zustände ist.

Die optischen Bandlücken ΔE_{0-0} der Farbstoff/TiO₂-Systeme können wie auch in Lösung am besten über den Schnittpunkt der Absorbanz- und Fluoreszenzspektren approximiert werden. Diese sind ebenfalls in Abbildung 7.13(a – d) eingezeichnet. Die Fluoreszenzspektren wurden an identischen TiO₂-Elektroden mittels Anregung bei 430 nm erhalten, wobei die Fluoreszenzanteile vom TiO₂ selbst analog zur Absorbanz subtrahiert wurden über die Lumineszenz einer ungefärbten Referenzelektrode. Aus diesen Schnittpunkten ergeben sich folgende optischen Bandlücken: ΔE_{0-0} (**SY404**) = 2,53 eV, ΔE_{0-0} (**SY-1T**) 2,36 eV, ΔE_{0-0} (**DD1**) = 2,35 eV, ΔE_{0-0} (**D131**) = 2,48 eV. Wie erwartet, sinkt die optische Bandlücke mit zunehmender Donorstärke innerhalb der molekularen Farbstoffstruktur für die Semi-Squaraine ab, während die der Indol-Referenz geringfügig ansteigt.

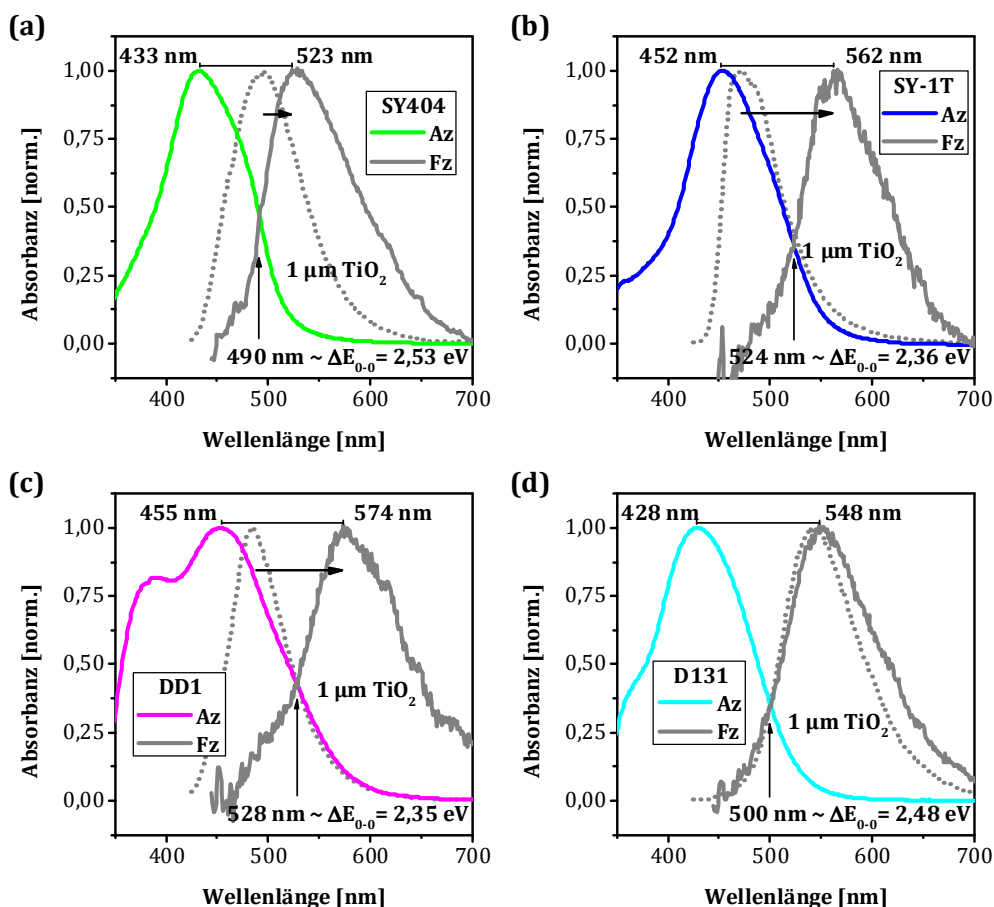


Abbildung 7.13: Normierte Absorbanz (Az)- und Fluoreszenz (Fz)-Spektren (Anregung bei 430 nm) von **SY404** (a), **SY-1T** (b), **DD1** (c) und **D131** (d) auf $1\ \mu\text{m}$ dicken TiO_2 -Elektroden nach Standardprozedur und kurzem Spülen. Die Schnittpunkte markieren die optischen Bandlücken ΔE_{0-0} . Die spektralen Anteile des Halbleiters wurden subtrahiert. Die hellgrau gepunktete Linie zeigt die Emission in THF-Lösung.

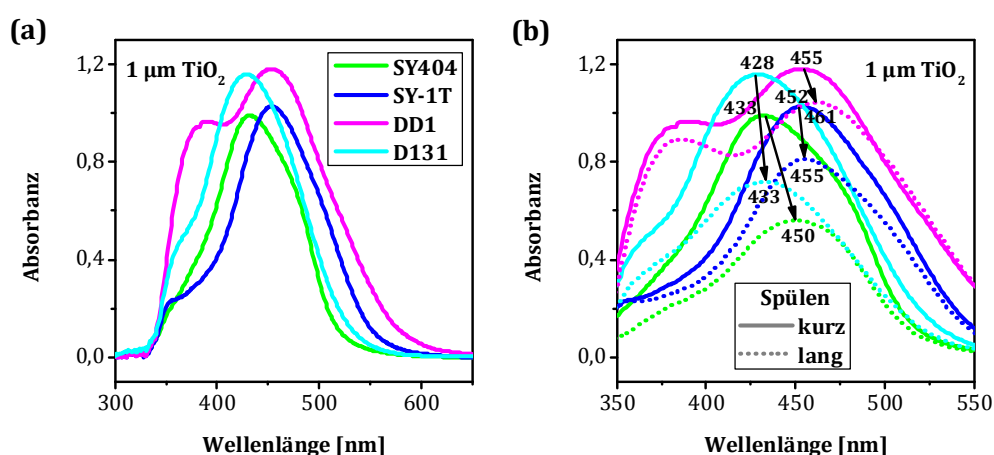


Abbildung 7.14: (a) Absorbanzspektren der Farbstoffe adsorbiert an eine dünne, $1\ \mu\text{m}$ dicke TiO_2 -Elektrode nach Standardprozedur. (b) Vergleich der Absorbanzspektren auf $1\ \mu\text{m}$ dicken TiO_2 -Elektroden nach Standardprozedur und anschließendem kurzen oder langen Spülen mit THF. Angegeben sind die jeweiligen Absorptions-Maxima in [nm].

Die typischen, absoluten Absorbanzspektren aller vier Farbstoffe auf jeweils $1\ \mu\text{m}$ dicken TiO_2 -Elektroden nach Standardpräparation und kurzem Spülen sind in *Abbildung 7.14(a)* gegenübergestellt. Dabei korrelieren Signal-Amplitude und relative Lage in guter Übereinstimmung mit den Extinktionen in THF-Lösung (*vgl. Abbildung 7.5*). Es ist allerdings nicht möglich, zwischen den Absorptionsbeiträgen aufgrund einer unterschiedlichen Farbstoffbelegung oder einer durch Kopplung veränderten Extinktion zu unterscheiden. So sollte für die Semi-Squaraine durch die diskutierte Kopplung zum TiO_2 eine erhöhte Extinktion aufgrund eines expandierten π -Elektronensystems einsetzen, welche mit einem erhöhten Dipolmoment und einem verstärkten Donor- π -Akzeptor-Charakter einhergeht. So zeigt **DD1** trotz seiner relativ großen molekularen Maße die stärkste Absorption, obwohl davon ausgegangen werden muss, dass die Molekülgröße aufgrund höherer, sterischer Platzansprüche an die TiO_2 -Oberfläche insgesamt zu einer weniger dichten Farbstoffbelegung führt, während die kleineren Semi-Squaraine **SY-1T** und **SY404** auf der Halbleiteroberfläche dichter zusammenrücken können, und somit insgesamt mehr molekulare Absorber pro Fläche anbinden. Die relativ starken Absorptionseigenschaften von **D131** auf der TiO_2 -Oberfläche müssen daher einer erhöhten, relativen Farbstoffbelegung oder einer verstärkten Extinktion durch vermeintliche H-Aggregate zugeschrieben werden. [259] Außerdem muss bei der aus der Zellproduktion adaptierten, kurzen Spülprozedur davon ausgegangen werden, dass noch ungebundene oder nur sehr schwach gebundene Farbstoffe in den mesoporösen TiO_2 -Strukturen zur Gesamtaborption beitragen und sich die Spektren damit quasi aus gekoppelten und ungebundenen Absorbern zusammensetzen. Diese heterogene Verteilung der molekularen Absorber wird sehr schön über den Vergleich der verschiedenen Spülmethode, welche in *Abschnitt 6.3.1* erklärt werden, ersichtlich. Die aus den verschiedenen Spülmethode resultierenden Absorbanzspektren sind in *Abbildung 7.14(b)* gegenübergestellt. Zum einen ist dieser Grafik zu entnehmen, dass intensiveres Spülen zu einer reduzierten Farbstoffbelegung bzw. einem verstärkten Ausschwemmen ungebundener oder nur schwachgebundener Farbstoffe führt. Dies ist wenig überraschend und auch als alternative Präparationsvariation zur Reduzierung der Farbstoffdichte gewünscht, wobei das veränderte Spülen einen unterschiedlich starken Einfluss auf die einzelnen Farbstoff/ TiO_2 -Systeme hat. Zum anderen ist aber für alle Farbstoff/ TiO_2 -Systeme ein mehr oder weniger stark ausgeprägter Rot-Shift der Absorptionsmaxima zu erkennen. So ist für **D131** und **SY404** fast eine Halbierung der optischen Dichte von knapp 1,2 auf etwa 0,7 bzw. von etwa 1,0 auf knapp 0,6 zu verzeichnen, wobei sich das Absorptionsmaximum von **D131** nur mäßig von $428\ \text{nm}$ auf $433\ \text{nm}$ in Richtung der Absorption in Lösung verschiebt. Für **SY404** hingegen ergibt sich ein vergleichsweise starker Rot-Shift von $433\ \text{nm}$ auf $450\ \text{nm}$, also noch weiter weg von den Absorptionseigenschaften in Lösung. Für **SY-1T** ergibt sich eine Farbstoffreduzierung von etwa 25% von einer optischen Dichte von gut 1,0 auf knapp 0,8 bei einer gleichzeitig nur sehr geringen Verschiebung des Absorptionsmaximums von $452\ \text{nm}$ auf $455\ \text{nm}$. Am geringsten fällt die Absorbanzabnahme bei **DD1** aus von etwa 1,2 auf gut 1,0 bei einem moderaten Rot-Shift von $455\ \text{nm}$ auf $461\ \text{nm}$. Für die drei Semi-Squaraine deckt sich dieses durch stärkeres Spülen veränderte Absorptionsverhalten gut mit der Annahme einer sehr heterogenen Farbstoffbelegung. Der vermeintliche Rot-Shift ergibt sich durch das Auswaschen vornehmlich schwach bzw. schlecht gebundener Farbstoffe, die aufgrund ihrer geringeren Kopplung ein eher in Richtung

der gelösten Farbstoffe weisenden Absorptionsspektrum zeigen, das „blauer“ liegt als das der fest auf TiO_2 gebundenen. Besonders stark ist dieser Effekt bei **SY404** ausgeprägt, welches die kleinste Molekülgröße aufweist. Hier kann also davon ausgegangen werden, dass diese kleinen Moleküle tief bis in die kleinsten TiO_2 -Nanostrukturen vordringen können, dort aber nicht unbedingt gute Ankerbedingungen vorliegen. Ein kurzes Spülen führt daher nur zu einem unzureichenden Ausschwemmen aus der mesoporösen Elektrode. Besonders die Absorbanzabnahme aber auch die bathochrome Verschiebung ist für **DD1** sehr viel geringer ausgeprägt, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass aufgrund der erhöhten Molekülgröße eine vergleichbar dichte Farbstoffbelegung grundsätzlich nicht möglich ist und bereits nach kurzem Spülen vorwiegend stark gekoppelte Moleküle an die Oberfläche binden. Die intermolekulare Konkurrenz um Bindungsplätze führt aufgrund der Molekülgröße hier zu einem selektiven Anbinden an Stellen mit guten Kopplungsmöglichkeiten. Auch ein Vordringen vom großen **DD1** in kleinere Halbleiternanostrukturen ist aus sterischen Gründen nur bedingt möglich. Für den mittleren Vertreter dieser Farbstoffserie **SY-1T** ergibt sich somit auch ein Verhalten, welches sich zwischen den Extremen vom kleinen **SY404** und vom großen **DD1** bewegt. Die beobachtete Rotverschiebung mit intensiverem Spülen kann andererseits auch als erhöhter *Charge Transfer*-Beitrag verstanden werden, welcher hauptsächlich durch die stark gekoppelten Semi-Squaraine beigesteuert wird. Gleichzeitig kann die von Squarainen bekannte Ausbildung von J-Aggregaten mit Erhöhung der Konzentration ausgeschlossen werden. [247] Da **D131** denselben Trend zeigt, sich die Absorptionseigenschaften auf TiO_2 durch starkes Spülen aber denen in Lösung annähern, kann hier nicht direkt auf ein Auswaschen vornehmlich schlecht gekoppelter Farbstoffmoleküle geschlossen werden, da diese starkgekoppelte Spezies zunehmend „blau“ absorbieren sollte. Da es in Lösung keine Anzeichen für ein Vorliegen von Aggregaten gibt (vgl. Abschnitte 7.2.4 & 8.1), kann vielmehr aus diesem Verhalten geschlossen werden, dass sich auf der TiO_2 -Oberfläche mit steigender Farbstoffdichte zunehmend H-Aggregate ausbilden, [261] die wesentlich die Absorptionseigenschaften des **D131**/ TiO_2 -Systems bestimmen. [259] Die teilweise Auflösung dieser Aggregate führt zur spektralen Veränderung, sodass der Anteil stark gekoppelter Monomere steigt, deren spektrale Eigenschaften denen in Lösung sehr ähnlich sind. Der Ursprung der starken Absorbanzabnahme kann neben der Aggregatbrechung aber auch dem Ausschwemmen ungebundener Moleküle zugeschrieben werden. Ebenso wenig wie nur schlecht angekoppelte Absorber, führt die gesteigerte Absorption aufgrund solcher H-Aggregate im Allgemeinen nicht gleichzeitig zu einer gesteigerten Effizienz in DSCs. [50]

Zusammenfassend kann aus den stationären Messungen geschlossen werden, dass die Acyloin-Ankergruppe der Semi-Squaraine eine sehr stabile Bindung und eine effiziente Kopplung zum TiO_2 vermittelt, und es zu einer teilweisen Ausbildung von *Charge Transfer*-Zuständen kommt, welche als additive Absorptionsbeiträge mit potenziell höherer Quantenausbeute in DSCs verstanden werden können. Dabei liegt in Abhängigkeit von der Interfacepräparation eine inhomogene Farbstoffanbindung zum TiO_2 vor, welche innerhalb der Farbstoffserie mit der Molekülgröße abnimmt. Die heterogene Verteilung, die Ausbildung von *Charge Transfer*-Zuständen und die wahrscheinliche Formation von Aggregaten für die Referenz lassen aufgrund schwer einschätzbarer Absorptionsbeiträge nur eine ungenaue Bestimmung der

Farbstoffdichte auf der TiO_2 -Oberfläche zu. Eine präzisere Abschätzung der Farbstoffbelegung erfolgte mittels anderer Methoden und wird im Folgenden diskutiert.

7.3.2 Abschätzung der Farbstoffbelegung

Da eine Bestimmung der Farbstoffkonzentration in den TiO_2 -Nanostrukturen aufgrund der oben genannten Unwägbarkeiten nur grob möglich ist, wurde versucht die Farbstoffbelegung über Desorptions-Experimente in Lösung zu bestimmen. Dazu wurde mittels *BET*-Messung [262] seitens *SONY* die exakte Oberfläche von definiert-gedruckten TiO_2 -Filmen bestimmt, welche dann nach Standardprozedur sensibilisiert und nur kurz gespült wurden. Die Schichten hatten eine Stärke von $1,9 \mu\text{m}$ auf einer kreisrunden Fläche von $0,188 \text{ cm}^2$. Diese Schichten sind identisch zu den in *Abbildung 6.11(a)* skizzierten Transparenten Zellen, und hatten eine Gesamtoberfläche von $\sim 0,0054 \text{ m}^2$. Die Farbstoffmoleküle wurden dann durch Spülen mit 3 ml einer Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAOH)/Methanol-Lösung (1:1) von der Oberfläche desorbiert. Die Desorption verläuft hier über den Umkehrprozess der Adsorption (*vgl. Abbildung 7.11*), indem die Farbstoffmoleküle von den Hydroxidionen verdrängt werden. Die farbigen Spüllösungen wurden dann unverzüglich per UV/Vis-Spektroskopie vermessen. Eine Bestimmung der Farbstoffkonzentration wird dabei über vorher angefertigte Kalibriergeraden von den Farbstoffen in TBAOH/Methanol (1:1) am jeweiligen Absorptionsmaximum möglich. Dabei ändern sich die Absorptionsbanden mit kleinen *pH*-Wertänderungen nur wenig. Die absolute Farbstoffbelegung wurde über $(OD \times 3 \text{ ml} \times N_A)/(\epsilon \times 1000 \text{ ml})$ errechnet.¹⁷ Die Ergebnisse aus diesen Desorptions-Experimenten sind in *Tabelle 7.3* zusammengefasst, Details zur *BET*-Messung und den Kalibrierkurven sind in *Anhang 11.1* zu finden.

Tabelle 7.3: Ergebnisse zur Farbstoffbelegung der TiO_2 -Elektroden aus Desorptionsexperimenten.

Farbstoff	ϵ (Kalibrierung) [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	Absorbanz (OD)	Molekülzahl pro Schicht	Verhältnis zu SY404 [%]
SY404	$3,63 \cdot 10^4$	0,356	$1,77 \cdot 10^{16}$	100
SY-1T	$3,71 \cdot 10^4$	0,330	$1,61 \cdot 10^{16}$	91
DD1	$6,04 \cdot 10^4$	0,491	$1,47 \cdot 10^{16}$	83
D131	$4,43 \cdot 10^4$	0,470	$1,92 \cdot 10^{16}$	108

Des Weiteren wurde versucht, die relative Farbstoffbelegung über XPS-Corelevel-Messungen zu bestimmen. Dies geschah mittels Synchrotron-Experimenten (*BESSY*) an den in-situ eingefärbten TiO_2 -Elektroden in der *SoLiAS-Endstation*. Das Element Stickstoff ist in allen Farbstoffen, nicht aber im Lösungsmittel THF enthalten, weshalb zum Vergleich das Signal des Stickstoff-(N 1s)-Orbitals herangezogen wurde. Um möglichst Oberflächen-empfindlich zu sein, wurden die chemischen Verschiebungen am N 1s Corelevel bei einer Anregungsenergie von 450 eV spektroskopiert. Details zur

¹⁷ Avogadro-Konstante $N_A = 6,022 \times 10^{23} [\text{mol}^{-1}]$

Methode, Anlage und Präparation sind dem *Abschnitt 5.4* zu entnehmen. Um Oberflächenkontaminationen so gering wie möglich zu halten, wurden „saubere“ Elektroden heiß unter N_2 -Atmosphäre eingeschleust und *in situ* unter Argonatmosphäre (Ar) präpariert. Die Elektroden wurden dann jeweils über einen Zeitraum von 5 Minuten mit 0,5 ml Farbstofflösung (0,2 mM THF) beträufelt und anschließend mit 1 ml THF gespült. Die einzelnen Bearbeitungsschritte der Daten erfolgte größtenteils mit der Anlagen-internen Software *CASA XPS*. Die Messungen am Synchrotron erfolgten im sogenannten *Decay-Mode* mit stetig abnehmenden Ringstrom, weshalb eine proportionale Korrektur der Signalintensitäten vorgenommen werden musste. Der Sekundärelektronen-Untergrund wurde mittels eines *Shirley-Backgrounds* abgezogen. Die so korrigierten Datensätze wurden schließlich mit je drei *Voigt*-Profilen angepasst und sind in *Abbildung 7.15(a-e)* gezeigt.

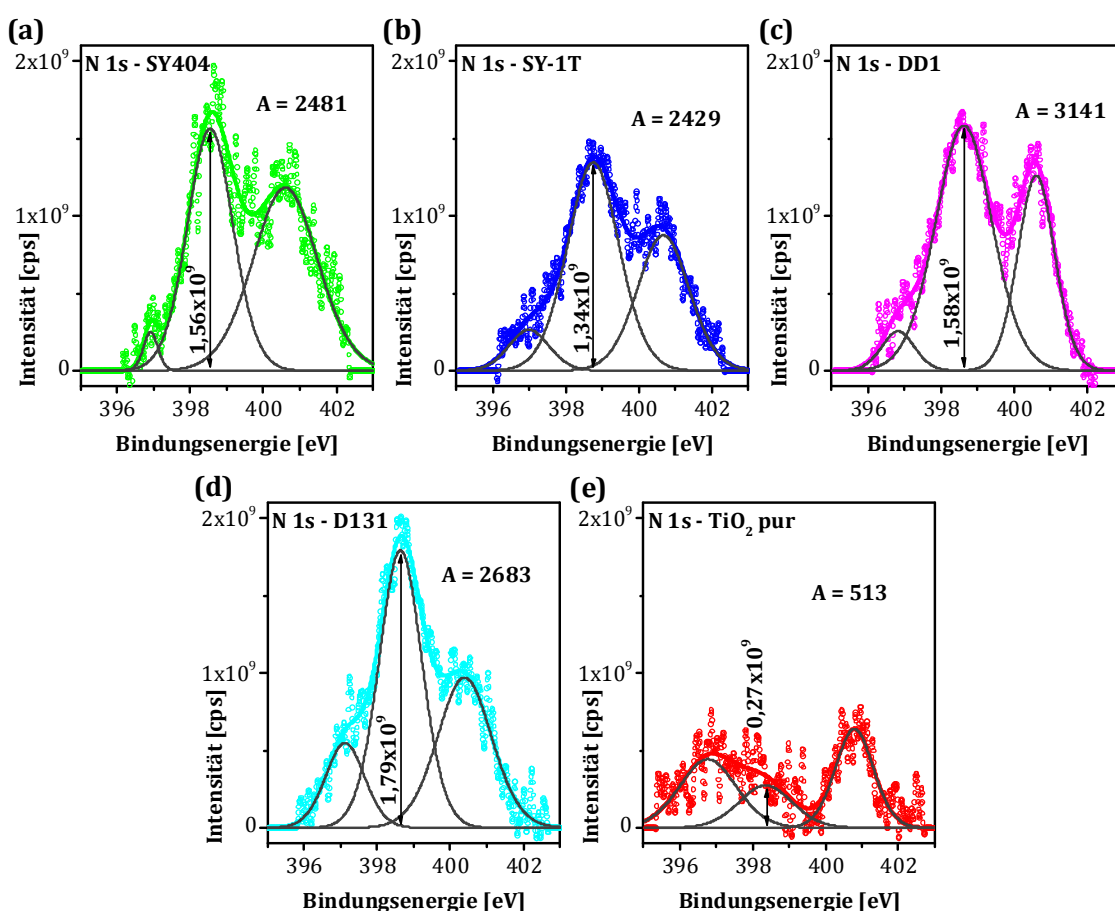


Abbildung 7.15: Untergrund-korrigierte Synchrotron-Messungen des Stickstoff-(N 1s)-Signals mit Voigt-Fits aller Farbstoffe auf TiO_2 (a-d) und für „sauberes“, unbelegtes TiO_2 (e) bei einer Anregungsenergie von 450 eV. Angegeben sind jeweils Signalamplituden und Flächenintegrale zur Bestimmung der Farbstoffverhältnisse.

Wie in der *Abbildung 7.15(e)* zu ersehen ist, besitzt selbst die reine Halbleiterschicht ein geringes Stickstoffsignal, welches durch die Verunreinigungen in der Präparationskammer der Messapparatur, der Umgebungsluft beim Einschleusen und Verunreinigungen in der TiO_2 -Paste beim Drucken der Schichten erklärt werden kann.

Die N 1s-Emissionsbanden der Farbstoff/TiO₂-Proben zeigen ein Maximum bei einer Bindungsenergie von etwa 398,5 eV, was chemischen Verschiebungen in Amin-Verbindung (N-C) von typischerweise um $E_{Bind} \sim 399$ eV entspricht. [263][264][265] Zudem zeigt sich Emission um $E_{Bind} \sim 401$ eV, die Ammonium-Verbindungen (NH_X^+) zugeschrieben wird. [266][267] Auf der niederenergetischen Seite ist auf der reinen TiO₂-Oberfläche bei etwa $E_{Bind} \sim 397$ eV eine Emissionslinie zu erkennen, die Nitrid-Verbindungen (N-X) zugeordnet werden kann. [264] Dieses Signal tritt für die Farbstoff-belegten TiO₂-Oberflächen in den Hintergrund. Der Vergleich der Farbstoffbelegung ist über die Signalamplitude bei $E_{Bind} \sim 399$ eV möglich, da der Ursprung diese Bande eindeutig den intramolekularen Stickstoffatomen zugeordnet werden kann. [266][268] Zweckmäßiger scheint allerdings ein Vergleich über die Flächenintegrale der zentralen Kurve aus den Voigt-Fits, da alle Halbwertbreiten (FWHM) variieren. Für die Abschätzung der relativen Farbstoffbelegung muss dabei die Anzahl der N-Atome pro Molekül berücksichtigt werden. Die Ergebnisse aus diesen beiden Bestimmungsmethoden sind in *Tabelle 7.4* gegenübergestellt.

Tabelle 7.4: Gegenüberstellung der Ergebnisse zur Farbstoffbelegung aus XPS-Corelevel-Messungen anhand von N 1s-Emissionsbanden.

Oberfläche	N-Atome	Signalamplitude		Flächenintegral	
		Intensität [x10 ⁹ CPS]	Verhältnis zu SY404 [%]	Flächen- inhalt (A)	Verhältnis zu SY404 [%]
TiO ₂ pur	0	0,27	-	513	-
TiO ₂ /SY404	1	1,56	100	2481	100
TiO ₂ /SY-1T	1	1,34	86	2429	98
TiO ₂ /DD1	2	1,58	51	3141	63
TiO ₂ /D131	2	1,79	58	2683	54

Unter Berücksichtigung der Versuchsbedingungen und der Vergleichbarkeitsproblematik, die sich aus den verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Farbstoffbelegung auf der TiO₂-Oberfläche ergeben, kann prinzipiell ein einheitlicher Trend aus den Ergebnissen abgeleitet werden. Davon ausgehend, dass sich die Extinktionen der Farbstoffe gekoppelt an den Halbleiter vergleichbar entwickeln und der Trend im Vergleich zur Lösung beibehalten wird, geht aus allen Daten hervor, dass die Farbstoffdichte der drei Semi-Squaraine mit zunehmender Molekülgröße abnimmt und **D131** eine etwas reduzierte Belegung irgendwo zwischen **SY-1T** und **DD1** aufweist. So kann **SY404** jeweils die höchste Farbstoffdichte zugesprochen werden. Die scheinbare Abweichung in den Desorptionsexperimenten kann dabei der in *Abschnitt 7.2.4* diskutierten Instabilität der Squarainderivate zugeschrieben werden. Hier muss davon ausgegangen werden, dass während der Abspülprozedur unter normalen Laborbedingungen bereits eine merkliche Degradation der Farbstoffe einsetzt und diese daher insgesamt zu niedrig repräsentiert werden relativ zur vergleichsweise stabilen Indol-Referenz. Andererseits ist die Probenpräparation für den N 1s-Corelevel-Vergleich abweichend von der standardisierten Laborprozedur und daher schwer einzuordnen, da Spülvariationen einen großen Einfluss auf die Farbstoffbelegung haben. Aufgrund der Messbedingungen kann hier zwar der natürliche Alterungsprozess vernachlässigt

werden, auf der anderen Seite ist eine gewisse Degradation aufgrund der Synchrotronstrahlung vorhersehbar.

7.3.3 Elektronische Bandanpassung

Wie bereits in den *Abschnitten 2.4.2 und 3.2* dargelegt, ist für eine effiziente DSC bzw. für einen effizienten HET vom molekularen Absorber in das Leitungsbandkontinuum des Halbleiters die relative energetische Lage der Farbstoffzustände zu den Halbleiterbändern von höchster Wichtigkeit. Besonders die Position des Farbstoff-LUMOs relativ zum Leitungsbandminimum (LBM) hat einen enormen Einfluss auf eine effiziente Ladungstrennung. Dieses Energieschema kann mittels stationärer UV/Vis- und UPS-Messungen konstruiert werden und wird im Folgenden für alle vier Farbstoff/TiO₂-Systeme diskutiert. Dabei liegt der Schwerpunkt auf den Ergebnissen aus PES-Messungen, während die Absorptionsmessungen weiter oben diskutiert werden. Ein kurzer Einblick in die Methode selbst ist in *Abschnitt 5.4* zu finden. Die Experimente erfolgten an der HZB-Hausanlage.

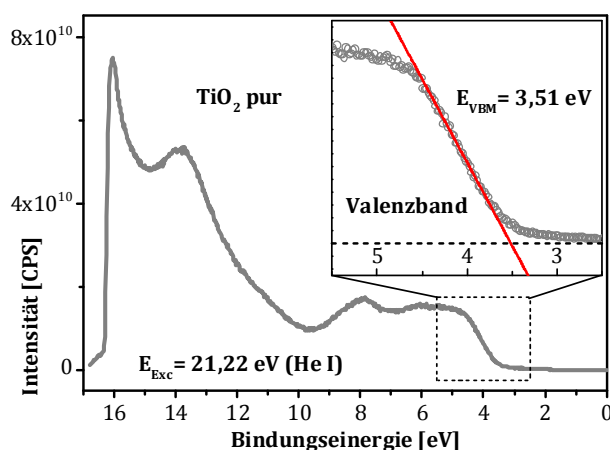


Abbildung 7.16: UPS-Spektrum eines „sauberen“, unbelegten TiO₂-Films nach Anregung mit der He I-Linie bei 21,22 eV. Das Inset zeigt die Abschätzung des Valenzbandmaximums mittels linearer Anpassung der Primärelektronenkante.

In *Abbildung 7.16* ist ein typisches Photoelektronenspektrum eines „sauberen“, unbelegten mesoporösen TiO₂-Films nach Anregung bei 21,22 eV gezeigt. Bei kleinen Bindungsenergien wird das Spektrum durch Valenzbandelektronen dominiert, während bei höheren Bindungsenergien Sekundärelektronen die Oberhand gewinnen und das Spektrum schließlich an der Sekundärelektronenkante abreißt. Die Lage des Valenzbandmaximums lässt sich über eine lineare Anpassung der Primärelektronenkante bestimmen und ergibt sich für pures TiO₂ zu 3,51 eV aus dem Schnittpunkt mit der Basislinie.

Die Austrittsarbeit ϕ wiederum kann über eine lineare Anpassung der Sekundärelektronenkante erfolgen. Für die Bestimmung der Austrittsarbeiten der belegten und unbelegten TiO₂-Oberflächen wurde eine Bias-Vorspannung von 4 V angelegt, um auch Elektronen mit geringer kinetischer Energie zum Detektor zu

beschleunigen. Die Austrittsarbeit von nanostrukturiertem TiO_2 kann dabei nicht exakt ermittelt werden, da zum einen eine sehr raue Oberfläche mit vielen Unebenheiten vorliegt, was im Vergleich zu homogenen Oberflächen zu einem gewissen „Verschmieren“ der Signale führt. [170] Zum anderen konnte aus technischen Gründen keine 100%ig saubere TiO_2 -Schicht hergestellt bzw. an der HZB-Hausanlage nicht heiß eingeschleust werden, sodass von einer gewissen Oberflächenkontamination seitens der Laborluft ausgegangen wird. Die Austrittsarbeiten identischer *ex-situ* präparierter TiO_2 /Absorber-Systeme variieren aufgrund geringer Abweichungen der Grenzflächenchemie z.B. durch geringe Abweichungen in der Präparation von Probe zu Probe in einem bestimmten Energiefenster, wobei diese Schwankungen für reines TiO_2 relativ stark ausfielen aufgrund der undefinierten Belegung. Die absoluten Austrittsarbeiten wurden durch Statistik aus mehreren Messungen an verschiedenen Proben ermittelt. Typische Sekundärantenverläufe mit den entsprechenden linearen Fits für die Austrittsarbeiten sind in *Abbildung 7.17(a)* gezeigt, wobei die TiO_2 /Farbstoff-Systeme hier eine dichte Farbstoffbelegung nach kurzem Spülen aufweisen. Das Inset darin zeigt das durch die Vorspannung verschobene gesamte UPS-Spektrum. Die Austrittsarbeiten der TiO_2 /Farbstoff-Systeme sind in *Tabelle 8.2* zusammengestellt und werden dort im Rahmen geänderter chemischer Umgebungen diskutiert. An dieser Stelle sei aber bereits darauf hingewiesen, dass THF selbst schon einen drastischen Einfluss auf die Austrittsarbeit der TiO_2 -Oberfläche hat. So liegt reines TiO_2 bei $\phi_{\text{TiO}_2} = 4,41 \text{ eV}$, wohingegen das TiO_2 /THF-System bei $\phi_{\text{TiO}_2/\text{THF}} = 3,90 \text{ eV}$ liegt und signifikant zu kleineren Energien verschoben ist. Die Abnahme der Austrittsarbeit um etwa $0,5 \text{ eV}$ ist durch die auf der Oberfläche verbleibenden THF-Moleküle zu erklären, die selbst unter UHV-Bedingungen nicht vollständig von der Oberfläche der Schwamm-Struktur desorbieren und die Austrittsarbeit aufgrund ihres Dipolmoments beeinflussen. Eine Oberflächenbelegung durch THF kann durch XPS-Corelevel-Messungen belegt werden. Der qualitative Nachweis erfolgte mittels Synchrotron-Experimenten an den heiß-eingeschleusten Elektroden in der *SoLiAS* bei einer Anregungsenergie von 350 eV anhand des Signals des Kohlenstoff-(C 1s)-Orbitals nach *in-situ* Präparation. Das C 1s-Signal liegt für organischen Kohlenstoff bei Bindungsenergien um 285 eV . [265][269] Die Ergebnisse sind in *Abbildung 7.17(b)* visualisiert - die Datenkorrektur erfolgte, wie in *Abschnitt 7.3.2* beschrieben, wobei auf eine Gauß-Anpassung verschiedener Signalbeiträge aus chemischen Verschiebungen verzichtet wurde. Ein direkter Vergleich der Intensität des C 1s-Signals für eine reine und eine mit THF behandelte TiO_2 -Oberfläche ist vergrößert im Inset zu sehen. Auf der reinen TiO_2 -Elektrode ist die Intensität des C 1s-Signals wesentlich geringer als bei der mit THF behandelten Probe. Dies ist auf adsorbierte THF-Moleküle zurückzuführen. Aus dem Spektrum für reines TiO_2 geht andererseits hervor, dass auch hier geringfügig Kohlenstoff auf der Oberfläche vorhanden ist, was durch Verunreinigung aus der Luft, Restbestandteilen der TiO_2 -Paste oder aus organischen Rückständen in der Schleusenkammer der *SoLiAS* hervorgerufen werden kann. Aus dem Spektrenvergleich von TiO_2 /THF und den vier TiO_2 /Farbstoff-Systemen, die allesamt gleichauf liegen, kann geschlossen werden, dass etwa 25% des Signalbeitrags den Lösungsmittelmolekülen zugeschrieben werden kann. Wie auch immer das genaue Verhältnisse zwischen Lösungsmittel- und Farbstoffmolekülen auf der Halbleiteroberfläche vorliegen mag, muss davon ausgegangen werden, dass stets

Lösungsmittel vom Färbungsprozess in den Halbleiterstrukturen enthalten bleiben, auch in kompletten DSCs. Damit hat das Lösungsmittel, aus dem die Farbstoffe adsorbiert werden, potenziell Einfluss auf die Gesamtperformance des Devices.¹⁸ Als Konsequenz daraus ergibt sich, dass TiO_2/THF das bessere Referenzsystem ist zu den $\text{TiO}_2/\text{Farbstoff}$ -Systemen und nicht pures TiO_2 selbst.

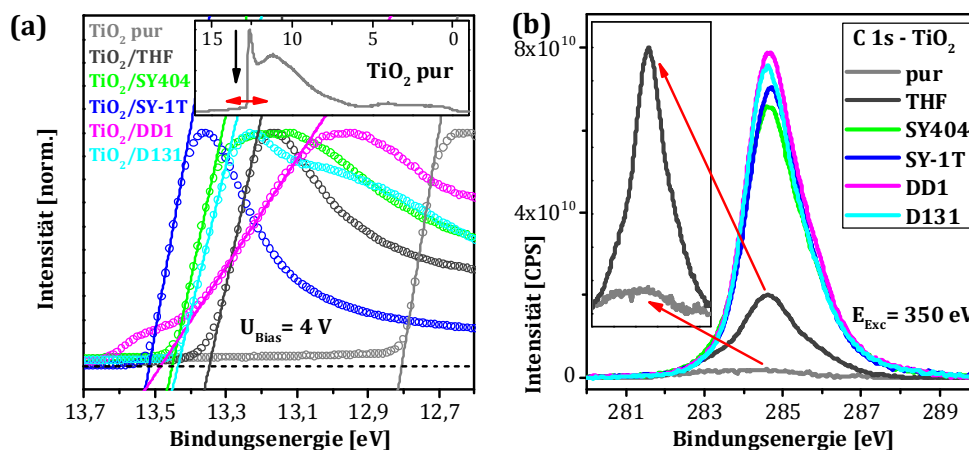


Abbildung 7.17: (a) Sekundärelektronenkanten der normierten UPS-Spektren mit linearer Extrapolation für die Bestimmung Austrittsarbeiten für die vier $\text{TiO}_2/\text{Absorber}$ -Systeme, TiO_2/THF und die unbelegte TiO_2 -Grenzfläche. (b) Untergrund-korrigierte Synchrotron-Messungen des Kohlenstoff-(C 1s)-Signals derselben Systeme bei einer Anregungsenergie von 350 eV. Die Messungen belegen den starken Einfluss des Lösungsmittels auf die TiO_2 -Grenzfläche.

Für Bindungsenergien unterhalb des Valenzbandansatzes ($E_B \leq 4 \text{ eV}$) werden im Bereich der TiO_2 -Bandlücke für die gefärbten Elektroden Photoelektronenbeiträge von besetzten Zuständen durch die angebundenen Farbstoffe sichtbar. Diese Beiträge sind in *Abbildung 7.18 (links)* gegenübergestellt. Nach der Normierung auf ein gemeinsames, nicht zugeordnetes Valenzbandfeature vom TiO_2 wurde das Spektrum von TiO_2/THF von den $\text{TiO}_2/\text{Farbstoff}$ -Systemen subtrahiert, um die jeweiligen Farbstoffanteile zu isolieren. Die resultierenden Photoelektronenspektren, welche die durch die Farbstoffmoleküle besetzten Oberflächenzustände repräsentieren, wurden jeweils mit zwei *Gauß*-Kurven von unterschiedlicher Position, Höhe und Breite angepasst. Der jeweils erste Peak bei kleinen Bindungsenergien kann dabei dem Farbstoff-HOMO zugeschrieben werden, welcher jeweils in *Abbildung 7.18 (rechts)* illustriert ist. Die absolute energetische Position des HOMOs ergibt sich aus dem Maximum des *Gauß*-Fits. Die auf diese Weise bestimmten HOMO-Energielevels stellen die niedrigsten Farbstoff-Bindungsenergien bzgl. des Vakuumniveaus dar. Der jeweils zweite *Gauß*-Peak, dem hier keine weitere Beachtung geschenkt wird, kann mit tieferliegenden, besetzten Farbstoffzuständen in Verbindung gebracht werden (HOMO-1 usw.).

¹⁸ Als Lösungsmittel wurde THF für die Präparation gewählt, weil empirisch gefunden wurde, dass damit in den DSCs für alle 4 Farbstoffe die höchsten Effizienzen erreicht werden können, wobei der Ursprung dieses Effekts nicht völlig geklärt ist.

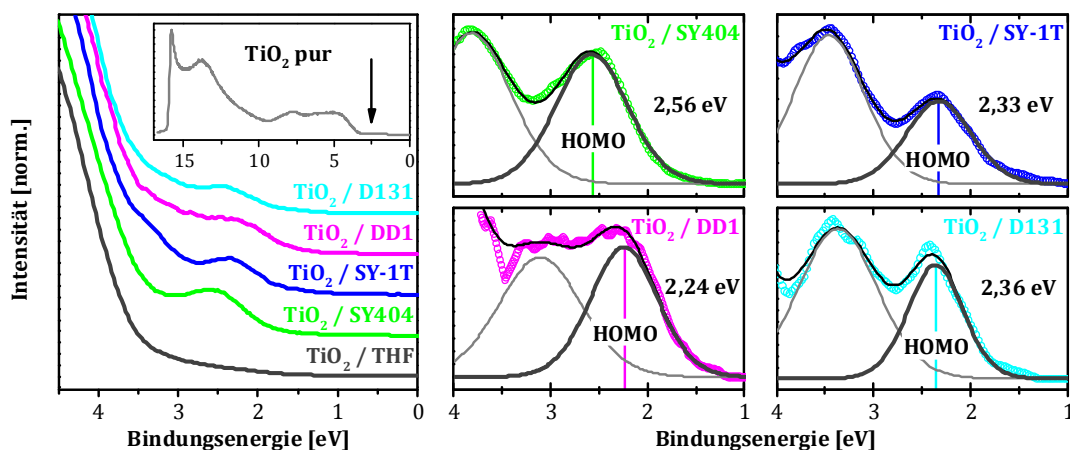


Abbildung 7.18: (links) UPS-Spektren der TiO_2 -Bandlücken-Region der TiO_2 /Farbstoff-Systeme und des TiO_2 /THF-Bezugssystems nach Anregung mit 21,22 eV (He I) mit Adsorbatbeiträgen. (rechts) Differenzspektren TiO_2 /Farbstoff - TiO_2 /THF nach Normierung auf ein gemeinsames Valenzbandfeature mit Gauß-Fits zur Bestimmung der HOMO-Position.

SY404 besitzt das energetisch am tiefsten liegende HOMO, wobei mit zunehmender Absorber-Molekülgröße innerhalb der Serie die HOMO-Positionen nach oben zu kleineren Bindungsenergien verschoben sind, während das HOMO von **D131** in der energetischen Nachbarschaft von **SY-1T** angesiedelt ist. **DD1** zeigt folglich die deutlich kleinste HOMO-Bindungsenergie. Die Positionen der HOMOs sind in *Tabelle 7.5* bzgl. der *Fermi-Energie* zusammengefasst. Dort sind auch die Ionisierungsenergien IE der vier Farbstoffe bzgl. des Vakuumniveaus angegeben, die sich aus der Summe der HOMO-Bindungsenergie und der Austrittsarbeiten ergeben ($IE(\text{HOMO}) = E_B(\text{HOMO}) + \phi$). Des Weiteren sind in *Tabelle 7.5* für die Konstruktion der elektronischen Bandanpassung die LUMO-Energielevels der Farbstoffe aufgeführt, welche berechnet werden können über die Differenz der HOMO-Ionisierungsenergien $IE(\text{HOMO})$ und der optischen Bandlücken ΔE_{0-0} der Farbstoff/ TiO_2 -Systeme (vgl. Abschnitt 7.3.1) ($E_{\text{LUMO}} = IE(\text{HOMO}) - \Delta E_{0-0}$). Unter Einbeziehung der optischen Bandlücke des Titandioxids $E_{\text{BL}} = 3,29 \text{ eV}$ (vgl. Abschnitt 6.2.1) ergibt sich die Energiedifferenz zwischen dem Farbstoff-LUMO und dem Leitungsbandminimum $\Delta E_{\text{LUMO-LBM}}$, welche die Triebkraft für Elektroneninjektion quantifiziert (vgl. Gleichung (22)).

Tabelle 7.5: Energielevel-Positionen in [eV] aus UPS-Messungen und optischer Charakterisierung für die einzelnen TiO_2 /Farbstoff-Systeme.

Farbstoff	$E_B(\text{HOMO})$	ϕ	$IE(\text{HOMO})$	ΔE_{0-0}	E_{LUMO}	$E_{\text{LUMO-LBM}}$
SY404	$2,56 \pm 0,02$	$3,74 \pm 0,04$	$6,30 \pm 0,06$	2,53	3,77	0,19
SY-1T	$2,33 \pm 0,02$	$3,71 \pm 0,01$	$6,04 \pm 0,03$	2,36	3,68	0,25
DD1	$2,24 \pm 0,03$	$3,74 \pm 0,01$	$5,98 \pm 0,04$	2,35	3,63	0,33
D131	$2,36 \pm 0,03$	$3,81 \pm 0,04$	$6,17 \pm 0,07$	2,48	3,69	0,34

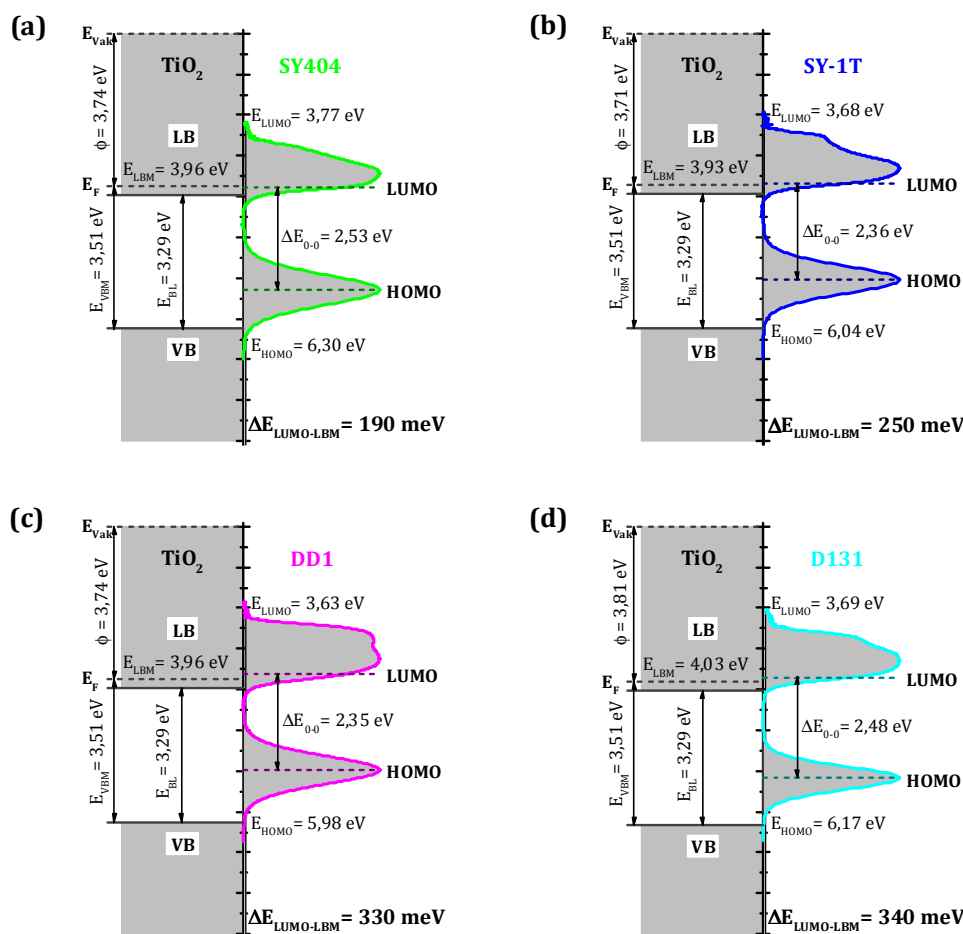


Abbildung 7.19: Aus UPS-Messungen und optischer Charakterisierung konstruierte Elektronische Bandanpassungen für (a) $\text{TiO}_2/\text{SY404}$, (b) $\text{TiO}_2/\text{SY-1T}$, (c) $\text{TiO}_2/\text{DD1}$ und (d) $\text{TiO}_2/\text{D131}$ mit jeweils dichter Farbstoffbelegung.

Die elektronischen Bandanpassungen für alle vier TiO_2 /Farbstoff-Systeme mit dichter Farbstoffbelegung sind in *Abbildung 7.19(a – d)* dargestellt. Die molekularen Photoelektronenbeiträge sind hierin als der primäre Gauß-Fit des isolierten HOMO-Signals eingezeichnet, und die absolute Lage der HOMO-Level ist durch das Maximum dieser Fits gekennzeichnet. Die jeweiligen Absorptionsspektren wurden zu illustrativen Zwecken anhand der optischen Bandlücken auf die HOMO-Energien aufaddiert. Diese Summe kennzeichnet die absolute Lage der LUMOs. Die Fermi-Energien wurden über die entsprechenden Austrittsarbeiten bestimmt. Die Kombination von der optischen Bandlücke des Halbleiters und des Valenzbandmaximums resultiert in einem Leitungsbandminimum, welches etwa 200 meV unterhalb der Fermienergie lokalisiert ist. Demzufolge liegt das Fermi-Niveau innerhalb des TiO_2 -Leitungsbandes, was für vergleichbare Systeme auch beobachtet wurde. [264] Mit zunehmender Größe der Semi-Squarain-Farbstoffe werden die HOMO-Level zu geringeren Bindungsenergien hin verschoben, wobei die entsprechenden optischen Bandlücken gleichzeitig kleiner werden. Daraus resultieren sehr ähnlich positionierte LUMO-Level mit einem Energieabstand von etwa

200 – 300 meV zum Leitungsbandminimum. Diese kleinen Werte repräsentieren nahezu perfekte Energiepositionen der Donor-Zustände bzgl. etwaiger Energieverluste beim Injektionsprozess. Die Triebkraft der drei Semi-Squaraine für eine effiziente Elektroneninjektion ist damit vergleichsweise gering und variiert nur um etwa 140 meV und steigt dabei mit zunehmender Farbstoffgröße. Von besonderem Interesse ist daher ein Vergleich der ermittelten Triebkräfte mit den Injektionsraten, die in *Abschnitt 7.4* diskutiert werden.

7.3.4 Spektrale Lage der Kationen

Um die Absorptionsbeiträge von Grundzustand, angeregten und kationischen Zuständen spektral einfacher separieren und zuordnen zu können, müssen die jeweiligen kationischen Spezies der Farbstoffe erzeugt und diese dann spektroskopisch erfasst werden. Dies ist prinzipiell auf verschiedenem Wege möglich. [153][270] Oftmals wird versucht, den gelösten Farbstoff mittels Protonierung oder Oxidation durch Zugabe einer geeigneten Säure bzw. eines Oxidationsreagenzes teilweise in eine kationische Form zu überführen, und diesen dann stationär zu erfassen. [271] Diese chemisch generierten Kationen entsprechen dabei nicht zwangsläufig ihren photo-oxidierten Gegenstücken. Außerdem sind die Bedingungen, unter denen die Generation erfolgt, nicht besonders mild und münden zumeist in einer irreversiblen Zersetzung der Moleküle, was eine genaue Erfassung erschwert. [272] Eine andere Möglichkeit besteht in der elektro-chemischen Erzeugung der Kationen, welche mit stationärer Spektroskopie gekoppelt werden kann. [273] Dabei sind die chemischen Umgebungen der gelösten Farbstoffe in der Regel nicht vergleichbar mit der Grenzflächen-Situation in DSCs.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Charakterisierung der Kationenabsorption daher zeitaufgelöst über PIA-Messungen an den Farbstoffen auf den TiO₂-Elektroden. Die Grundidee dabei ist, die Spektren der langlebigen Kationen zu einem relativ späten Zeitpunkt nach der Lichtanregung aufzunehmen, unter der Annahme, dass der kurzlebige angeregte Zustand schon abgeklungen ist. Die Messungen wurden an 2 µm dicken TiO₂-Schichten nach Standardpräparation und kurzem Spülen mit dichter Farbstoffbelegung durchgeführt, da aufgrund der relativ geringen Empfindlichkeit eine relativ starke Absorptionsänderung benötigt wurde und die erhöhte Grundzustandsabsorption nicht im spektralen Erfassungsbereich des Experimentes ab 600 nm lag. Prinzipiell wird die Absorptionsbande des Kations dabei überlagert vom synchron auftretenden Ausbleichen des Grundzustandes, was bei den hier untersuchten Absorbern allerdings nicht relevant ist, da sie keine signifikante Absorption jenseits von 600 nm zeigen. Die experimentellen Details und das PIA-Setup selbst sind in *Abschnitt 5.3* genauer beschrieben.

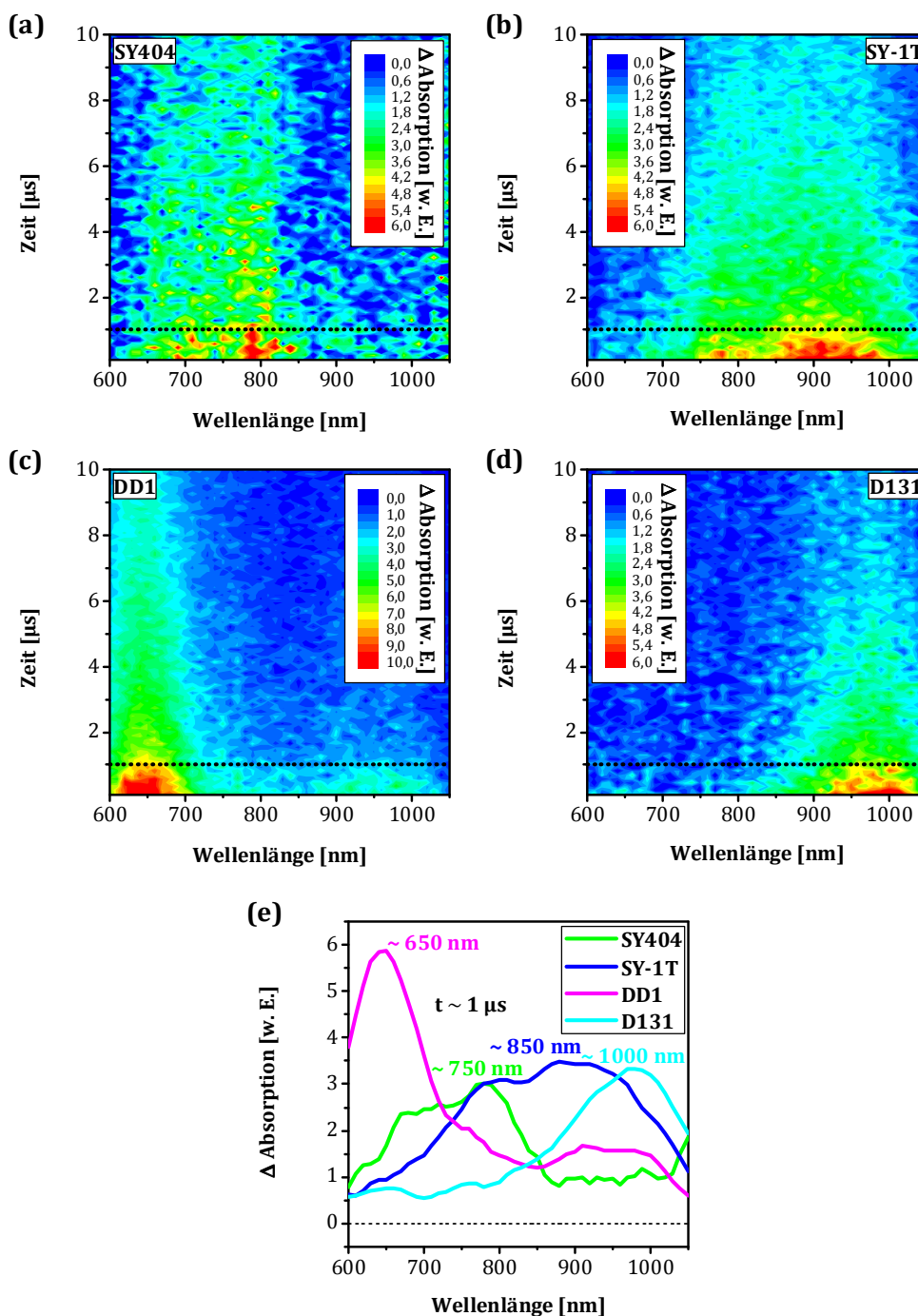


Abbildung 7.20: Entwicklung der Kationen-Spektren der Farbstoffe **SY404** (a), **SY-1T** (b), **DD1** (c) und **D131** (d) auf TiO_2 aus PIA-Messungen im Vakuum. Jeweils gezeigt als farbcodierter 2D-Konturplot und als Profil-Schnitt (e) bei ca. 1 μs nach Anregung bei 532 nm. Angegeben sind die jeweiligen Spektralbereiche um die Absorptionsmaxima.

Die zeitliche Entwicklung der Kationenabsorption aller vier Farbstoffe gebunden an die TiO_2 -Oberfläche nach Anregung bei 532 nm im Vakuum ist in *Abbildung 7.20(a – d)* in Form farbcodierter 2D-Konturplots in einem 10 μs -Zeitfenster illustriert. Das Basisniveau, bei dem keine Änderung der Absorption über die Zeit auftritt, ist hierin *blau*, eine sehr starke Absorption durch die kationische Spezies *rot* gekennzeichnet.

Für alle Farbstoffe ist eine photoinduzierte Absorption zu erkennen, welche hauptsächlich der kationischen Spezies zugeordnet wird. Die Signalamplituden korrelieren hierin mit den Extinktionen der Farbstoffe auf TiO_2 bei der Anregungswellenlänge von 532 nm : **DD1** zeigt die stärkste Absorptionsänderung (andere Skala), während **SY404** und **D131** nur relativ kleine Signale zeigen, da sie nur ineffizient angeregt werden können. Da **SY404** die schwächste Grundzustandsabsorption im Anregungsbereich aufweist, ergibt sich auch das schlechteste Signal-zu-Rausch-Verhältnis – hier ist das Limit des Setups erreicht. Alle Farbstoffe offenbaren auf dieser Zeitskala kurz nach der Anregung eine sehr breite Absorption, welche sich für **SY-1T** und **DD1** fast über den gesamten Spektralbereich erstreckt, bis sich ab etwa $1\text{ }\mu\text{s}$ nach Anregung klare Spuren der Kationen abzeichnen. Die anfänglich breitere Absorption kann eventuell von nicht-injizierenden angeregten Farbstoffmolekülen herrühren. Wie dem auch sei, zeigen alle Kationen ein sehr unterschiedliches Absorptionsverhalten. Dabei erstrecken sich die Absorptionsbanden der drei Semi-Squaraine hauptsächlich über den Vis-Bereich, wohingegen die kationische **D131**-Referenz ausschließlich im NIR-Bereich absorbiert. **SY-1T** zeigt die breiteste Absorption mit einem Schwerpunkt bei etwa 850 nm , die Bande von **SY404** erscheint etwas schmaler und relativ dazu blauverschoben mit einem Schwerpunkt bei etwa 750 nm . Die kationische Absorptionsbande von **DD1** erscheint vergleichsweise scharf bei einem Schwerpunkt um 650 nm , wobei dies einer Überlagerung mit dem Ausbleichen des Grundzustandes geschuldet sein kann, da **DD1** der einzige Absorber ist, der noch eine signifikante Absorption über die 600 nm hinaus zeigt. Eine etwaig breitere Absorptionsbande könnte daher überdeckt werden. Die kationische Spur von **D131** erscheint auch vergleichsweise schmal um 1000 nm . Hier könnte das auslaufende Lampenspektrum und die reduzierte Empfindlichkeit der Silizium-basierten Diode des PIA-Setups eine breitere Absorption verschleiern. Für eine bessere Visualisierung der jeweiligen kationischen Absorptionsbanden, wurde die Absorption in einem kleinen Zeitfenster um $1\text{ }\mu\text{s}$ gemittelt. Diese Profil-Schnitte sind geglättet in *Abbildung 7.20(e)* gegenübergestellt und repräsentieren die jeweiligen Kationenabsorption. Neben den näherungsweise *Gauß*-förmigen, Hauptabsorptionsbanden um die angegebenen Schwerpunkte wird darin ersichtlich, dass die Kationen aller Farbstoffe einen Sockel oberhalb der Basislinie aufweisen, der sich über den gesamten Erfassungsbereich erstreckt. Während die Absorptionsmaxima der Farbstoffe unterschiedlich hoch ausfallen, scheint diese Basisabsorption nicht mit der Signalamplitude zu korrelieren. Ob dieses reproduzierbare Merkmal von einer heterogenen Farbstoffverteilung herrührt, welche auf die Kationen „vererbt“ wird, oder anderen photoinduziert absorbierenden Spezies zugeschrieben werden kann, ist nicht geklärt. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass für alle Farbstoffe nach Lichtanregung stets ein gewisser kationischer Anteil im Spektralbereich von 600 nm bis 1050 nm detektiert wird.

7.4 Injektionsdynamik der Semi-Squaraine

Die Lichtanregung der gefärbten Elektroden führt vom angeregten Zustand der Semi-Squaraine zur Elektroneninjektion ins Leitungsband des TiO_2 -Halbleiters. Die Elektroneninjektion kann dabei sowohl aus Sicht der Farbstoffe über den Verlauf der

angeregten und kationischen Zustände verfolgt werden, als auch aus Sicht des Halbleiters über den Aufbau der Photoleitfähigkeit durch die Ankunft der freien Elektronen im Leitungsband. Zu diesem Zweck wurden komplementäre TA- und OOTP-Experimente an den gefärbten TiO₂-Elektroden im Vakuum durchgeführt. Die experimentellen Details und die Setups sind in *Abschnitt 5.2* genauer beschrieben. Die Messungen wurden jeweils an vergleichbaren 2 μm dicken TiO₂-Schichten nach Standardpräparation und intensivem Spülen - also mit etwas reduzierter Farbstoffbelegung - durchgeführt, um eine hinreichende Transparenz für die TA und eine homogenere Farbstoffbelegung zu gewährleisten. Im Folgenden werden zuerst die Dynamiken der angeregten und kationischen Zustände diskutiert, dann ein Modell zur Bestimmung der Injektionszeiten vorgestellt und schließlich mit der Dynamik der freien, injizierten Elektronen in Übereinstimmung gebracht. Die Injektionsdynamiken werden schließlich in Bezug auf die elektronischen Bandanpassungen diskutiert.

7.4.1 Elektroneninjektion aus Sicht der Farbstoffe

Die spektrale Lage der angeregten und kationischen Zustände der drei Farbstoffe und der Referenz wurde bereits anhand anderer Proben bzw. Methoden lokalisiert. So wurden die Absorptionsbanden der angeregten Zustände mittels TA-Messungen in Lösung zugeordnet (*siehe Abschnitt 7.2.3*). Die Kationenabsorptionen wurden mittels PIA-Messungen der Farbstoffe auf TiO₂ im Vakuum ermittelt (*siehe Abschnitt 7.3.4*). Obgleich die Bedingungen, unter denen diese Absorptionsspektren aufgezeichnet wurden, nicht wirklich vergleichbar sind und sich erwartungsgemäß gewisse Unterschiede zu den Spektren aus TA-Messungen auf dem Halbleiter einstellen, konnte bereits im Vorfeld davon ausgegangen werden, dass sich die beiden Zustände im zugänglichen Spektralbereich größtenteils überlagern und eine getrennte Erfassung der separierten Dynamiken nicht möglich ist (\rightarrow „state mixing“). Dies konnte für alle vier Farbstoffe auf TiO₂ mit breitbandig aufgenommenen zweidimensionalen TA-Messungen in Analogie zur Bestimmung der angeregten Zustände in Lösung bestätigt werden. Aufgrund der nur bedingt-möglichen Aussagen bei kompromissbedingter, reduzierter Zeitauflösung sind diese hier nicht gezeigt. Die zeitliche Entwicklung der angeregten und kationischen Zustände wird stattdessen anhand getrennt aufgezeichneter Transienten bei spektral eingegengten Proben-Wellenlängen von 600 nm, 800 nm und 1000 nm diskutiert, welche in *Abbildung 7.21(a – d)* normiert dargestellt sind. Die Autokorrelation des Anregungspulses bei 430 nm entspricht für alle Transienten etwa 35 fs FWHM. Die Zeitauflösung (*vgl. Anhang 11.4*), welche als Kreuzkorrelation bestimmt wurde, verhält sich wie folgt: Für **SY404**, **SY-1T** und **DD1** bei 600 nm und 800 nm \rightarrow 70 fs; für **D131** bei 600 nm \rightarrow 80 fs, bei 800 nm \rightarrow 60 fs; für alle Farbstoffe bei 1000 nm \rightarrow 45 fs FWHM Kreuzkorrelationsbreite.

Die Signale setzen sich dabei prinzipiell immer verschieden-anteilig aus identischen Prozessen zusammen. Sie enthalten jeweils einen scharfen, steilen Anstieg des angeregten Zustandes, der instantan mit der Zeitauflösung stattfindet, während der Zerfall des angeregten Zustandes mit der Elektroneninjektion korreliert, ebenso wie der synchrone Aufbau des Kations. Das Abklingen des kationischen Signals spiegelt die Rekombination mit dem zuvor injizierten Elektron wider, wobei dieser Prozess im Allgemeinen auf einer langsameren Zeitskala abläuft als die Injektion.

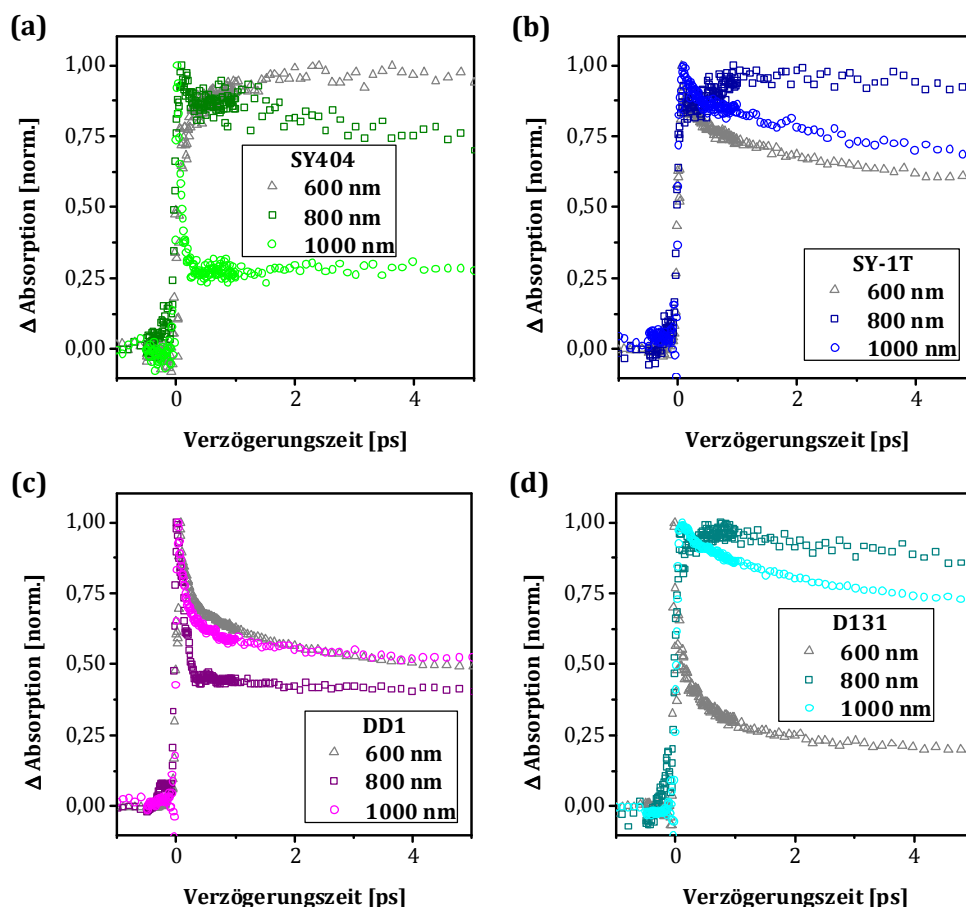


Abbildung 7.21: Normierte Transienten aus fs-TA-Messungen von **SY404** (a), **SY-1T** (b), **DD1** (c) und **D131** (d) auf TiO_2 -Kolloidschichten im UHV bei je 600 nm, 800 nm und 1000 nm nach Anregung bei 430 nm in einem frühen Zeitfenster.

Alle Signale zeigen einen scharfen Anstieg mit der Zeitauflösung, hinweisend auf einen signifikanten Anteil der entsprechenden angeregten Zustände bei allen Probe-Wellenlängen für alle Farbstoffe. Ein zusätzliches, langsames Ansteigen ist für **SY404** bei 600 nm und für **SY-1T** und **D131** bei je 800 nm zu erkennen. Diesen zusammengesetzten, zeitaufgelösten Anstiegen folgt je ein relativ langanhaltendes Plateau bzw. ein vergleichsweise langsames Abklingen, was starke Indizien für eine dominante Absorption durch kationische Spezies sind. Für **DD1** ist so ein Merkmal bei keiner Wellenlänge zu beobachten. Hier folgt auf den steilen Anstieg stets ein rasches Abfallen der Signale, welche durch einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Knick verlaufen und in einem Plateau mit deutlich reduzierter Zerfallsrate münden. Diese Strukturen mit einem scharfen Übergang der Dynamik zeigen ganz klar eine Überlagerung von angeregter und kationischer Spezies, wobei das rasche Abklingen einem zerfallenden angeregten Zustand und ein Plateau auf reduziertem Niveau der Maximalamplitude einem langlebigen kationischen Zustand zugeordnet werden kann. Ein Verweilen des Signals auf einem hohen Absorptionsniveau kann dabei ungeachtet der unmittelbar vorausgegangen Dynamik mit einem relativ hohen kationischen Anteil gleichgesetzt werden. Da Methoden-bedingt keine absoluten Absorptionen miteinander verglichen werden können und die Signale mit der Mischdynamik daher

stets normiert dargestellt sind, zeigen die Transienten auch nur das Verhältnis zwischen angeregter und kationischer Dynamik, welche mit dem relativen Verhältnis der beiden Spezies korreliert. So kann erklärt werden, dass für **DD1** bei keiner der Probe-Wellenlängen eine charakteristische Kationendynamik hervortritt, da die Absorptionsmaxima von angeregtem und kationischen Zustand bei etwa 650 nm ziemlich exakt zusammenfallen. Dabei sind die Extinktionen der beiden Spezies im Allgemeinen nicht bekannt. Aufgrund des vorherrschenden Absorptionsverhaltens der jeweiligen angeregten Zustände kann eine stärkere Extinktion gegenüber den kationischen Zuständen angenommen werden. Für **SY404** ist das Absorptionsmaximum des Kations aufgrund der relativ kleinen Signalamplitude aus den PIA-Messungen schwer zu bestimmen, aber mit guter Übereinstimmung der TA-Transienten bei 600 nm und 800 nm kann dieses genau in diesem Bereich vermutet werden, während bei 1000 nm nur noch ein geringer Ausläufer der Kationenabsorption diagnostiziert werden kann. Etwaige Widersprüche zu den vermeintlich auch fast zusammenfallenden maximalen Absorptionen müssen mit der geänderten chemischen Umgebung bezüglich des angeregten Zustandes in Lösung erklärt werden. Sehr konsistent hingegen passt die Dynamik von **SY-1T** zur spektralen Lage der beiden Zustände: Während die maximale Kationenabsorption um 850 nm liegt und damit gut durch die Dynamik bei 800 nm repräsentiert wird, zeigt der angeregte Zustand hier nur eine geringe Absorption. Das Absorptionsverhalten an den spektralen Grenzen verhält sich dagegen genau andersherum. Die stärkere Absorption der angeregten Spezies um 600 nm und 1000 nm spiegelt sich auch in der Dynamik wider und umrahmt damit quasi auch dynamisch das Kation in Form zweier sehr ähnlicher Transienten. Vergleichbar dazu verhält sich die Referenz **D131**, nur dass die Absorptionsmaxima der beiden Zustände hier um 1000 nm zusammenfallen, und nur aufgrund eines verminderten Auftretens des angeregten Zustands um 800 nm hier scheinbar auch dynamisch der kationische Schwerpunkt beschrieben wird. Um 600 nm hingegen dominiert ganz klar der angeregte Zustand Absorption und Dynamik, welche nur einen geringen Anteil kationischer Spezies beschreibt.

Es kann also resümiert werden, dass sich die beobachtete Dynamik aller Farbstoffe auf TiO₂ gut mit den vorher charakterisierten Absorptionsbanden der jeweiligen angeregten und kationischen Zustände deckt mit nur leichten Diskrepanzen für **SY404**, welche aber messtechnischen Grenzen und einer geänderten chemischen Umgebung zugeschrieben werden können. Nichtsdestotrotz überlagern sich die Dynamiken im nutzbaren Spektralbereich in einem Maße, dass sich die Injektionsdynamik für keines der Farbstoff/TiO₂-Systeme anhand eines hinreichend separierbaren Kationenanstiegs oder synchronen Abklingens des angeregten Zustands direkt quantitativ bestimmen lässt. Für die Bestimmung der Injektionszeiten wurde ein spezielles Fitting-Modell entwickelt und herangezogen, welches im folgenden Abschnitt eingeführt wird und die exakten Injektionszeiten unter der Vorgabe bestimmter Grenzen zugänglich macht.

7.4.2 Global-Fitting Modell

Da die Transienten aus fs-TA-Messungen hauptsächlich als spektrale Überlagerung der gekoppelten Dynamik der jeweiligen angeregten und kationischen Zustände des Absorbers verstanden werden kann, ist ein Ansatz zur Bestimmung der Injektions-

Konstanten dieses Mischen der Zustände mittels einfacher Ratengleichungen zu beschreiben. Auf Anregung durch einen Laser-Pump-Puls gehen die Ladungsträger aus dem Grundzustand N instantan in den ersten elektronisch angeregten Zustand N^* über. Aus diesen angeregten Zuständen N^* erfolgt unverzüglich die Elektroneninjektion in den Halbleiter, wobei die kationischen Zustände der Farbstoffmoleküle N^+ zurückbleiben, welche mangels einer Regenerationsmöglichkeit schließlich mit den zuvor injizierten Elektronen rekombinieren und wieder in ihren Grundzustand N übergehen. In einem frühen ps -Zeitfenster kann dieses einfache Modell durch *Gleichung (59)* beschrieben werden:



Hierin werden weder strahlende oder nicht-strahlende Rekombination des angeregten Zustands, noch das spektrale Hineinmischen etwaiger anderer Spezies berücksichtigt. Allerdings wird das Zeitfenster so kurz gewählt, dass die vergleichsweise langsame Rekombination des angeregten Zustands als quasi stationär, ohne signifikante Dynamik angenommen werden kann. Während das Auftreten von strahlender und nicht-strahlender Rekombination als sehr wahrscheinlich angenommen werden kann, da nicht alle angeregten Farbstoffe injizieren, wird eine spektrale Überlagerung mit dem Ausbleichen des Grundzustandes größtenteils durch Auswahl geeigneter Probe-Wellenlängen außerhalb der Grundzustandsabsorption vermieden. Dieser Ansatz führt zu einem System gekoppelter Differentialgleichungen, in welchem die zeitliche Entwicklung des angeregten Zustands N^* durch einen Anregungs-Term $G(t)$ und der Injektionsrate k_{inj} beschrieben werden kann, gemäß *Gleichung (60)*:

$$\frac{dN^*}{dt} = G(t) - k_{inj} \times N^* \quad (60)$$

$G(t)$ entspricht dabei einem instantanen Signalanstieg durch einen Gauss-förmigen Puls mit einer Halbwertbreite (FWHM) der jeweiligen Kreuzkorrelation zwischen Pump- und Probe-Puls. Die Injektionsrate k_{inj} repräsentiert den synchronen Zerfall des angeregten Zustands mit der Elektroneninjektion vom Farbstoff zum Halbleiter. Dementsprechend kann die zeitliche Entwicklung des kationischen Zustands N^+ ausgedrückt werden durch den Anstieg mit k_{inj} und dem Abfallen durch Rekombination mit der Rekombinationsrate k_{rek} , gemäß *Gleichung (61)*:

$$\frac{dN^+}{dt} = k_{inj} \times N^* - k_{rek} \times N^+ \quad (61)$$

Die resultierenden Dynamiken der beiden separierten Zustände können durch die Einführung eines Mischungskoeffizienten α nach *Gleichung (62)* überlagert werden, welche das gemessene Signal beschreibt:

$$N(t) = A \times [\alpha \times N^* + [1 - \alpha] \times N^+] \quad (62)$$

Der Skalierungsfaktor A berücksichtigt hierin, dass verschiedene FWHM-Werte in unterschiedlichen Amplituden von $G(t)$ münden, während $N(t)$ stets auf 1 normiert ist. Das Anwenden dieses Modells auf die gemessenen Transienten ermöglicht das

Ableiten der Zeitkonstanten für den Injektions- und den Rekombinationsprozess via $\tau_{inj} = 1/k_{inj}$ bzw. $\tau_{rek} = 1/k_{rek}$ und die Dynamiken von angeregtem und kationischem Zustand können separiert werden. Ein iterativer, numerischer Quasi-Newton-Algorithmus basierend auf der Abweichung kleinster Fehlerquadrate mit vorgegebenen Grenzen dient zur Bestimmung der Variablen, wobei vernünftig gesetzte Startparameter und Randbedingungen nur sinnvolle Lösungen zulassen. Die Modell-internen Differentialgleichungen werden durch einen Standard-ODE-Lineargleichungslöser (engl. „*ordinary differential equation*“) numerisch gelöst. Als weitere restriktive Vorgabe wird angenommen, dass sich die Transienten eines Farbstoff/Halbleiter-Systems bei verschiedenen Probe-Wellenlängen aus identischen Einzelsignalen zusammensetzen mit lediglich verschiedenen Anteilen von angeregtem und kationischem Zustand. Dies impliziert identische Zeitkonstanten bei verschiedenen Mischungskoeffizienten α bei jeder herangezogenen Wellenlänge, so dass alle Transienten miteinander verknüpft/aneinander gehangen und „global“ angepasst werden können. Dabei wird das kleinste Fehlerquadrat in Bezug auf alle Transienten gleichzeitig unterhalb eines vorgegebenen Grenzwertes minimiert bei genau einer globalen Injektionsrate k_{inj} und genau einer globalen Rekombinationsrate k_{rek} aber individuellen Mischungskoeffizienten α und Skalierungsfaktoren A bei jeder Wellenlänge. Als weitere Variablen werden die Nulllinie/Basislinie ΔA_0 und der Zeitnullpunkt t_0 dynamisch in die Fit-Routine mit einbezogen, welche aber im Allgemeinen nur unwesentlich von 0 variieren. Für die Fitting-Routine selbst wurde das frei verfügbare (Freeware) Programm „*Scilab*“ genutzt, in welches sowohl die Algorithmen wie Quasi-Newton, als auch der ODE-Lineargleichungslöser implementiert sind. Details zu den Fit-Parametern und zur Fehlerabschätzung sind in *Anhang 11.4* zu finden.

Prinzipiell ermöglicht dieses Modell die Separation der gekoppelten Dynamiken von angeregtem und kationischen Zustand für beliebige Situationen und Systeme durch Aufnahme von Transienten bei (mindestens) zwei unterschiedlichen (beliebigen) Wellenlängen, ohne die Kenntnis einer spektralen Zuordnung haben zu müssen.

Die überzeugenden Ergebnisse dieses einfachen Modells zur Bestimmung der Injektionsdynamik mit seiner zuverlässigen Global-Fitting Routine sind im Folgenden in den *Abbildung 7.22 und Abbildung 7.23* für die jeweiligen Farbstoff/Halbleiter-Systeme bei den individuellen Wellenlängen gezeigt. Dabei werden sinnvollerweise nur die Transienten herangezogen, welche auch einen konvergierenden Beitrag beisteuern in Form eines charakteristischen Kurvenverlaufs einer dominanten Spezies. Scheinbar paradox ist die Tatsache, dass ausgerechnet die Transienten, die einen hohen Kationenanteil zeigen, keinen verlässlichen Beitrag zur Bestimmung der globalen Injektionsdynamik leisten, solange diese Spezies nicht wirklich dominant ist. Dies ist dem additiven Rechtecksignal-ähnlichen Verhalten geschuldet, welches gewissermaßen beliebige Kombinationen von k_{inj} und k_{rek} zulässt. So kommt es, dass nur für **DD1** alle Transienten global angepasst wurden, während für **SY404** die Transiente bei 600 nm und für **SY-1T** und **D131** je die Transiente bei 800 nm nicht global mit einbezogen wurde.

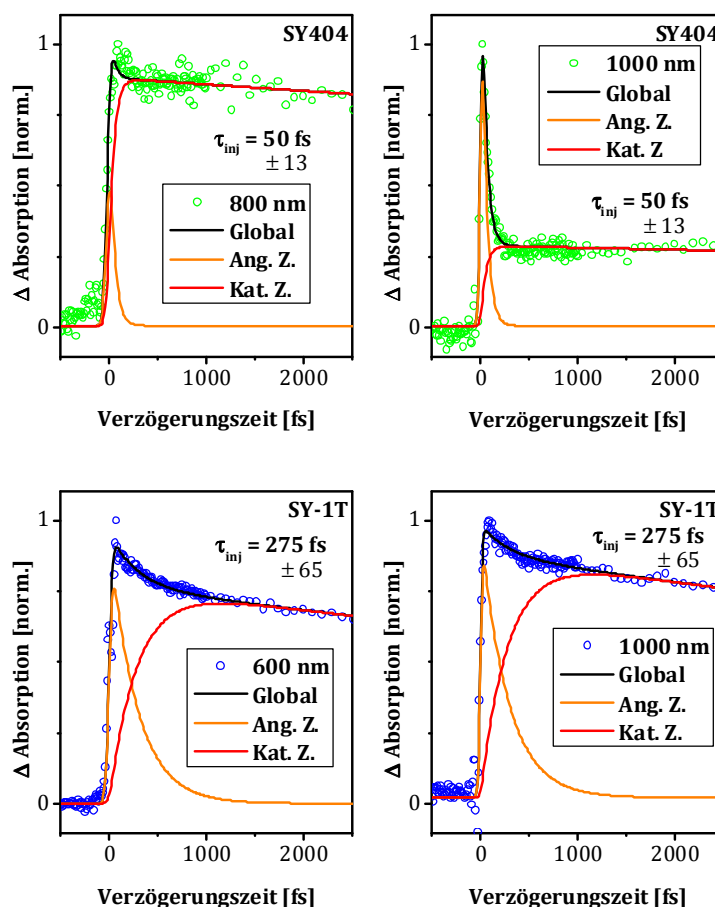


Abbildung 7.22: Injektionsdynamik aus Global-Fitting (schwarz) mit separierter Dynamik von angeregtem (orange) und kationischem (rot) Zustand. Die angegebenen Injektionszeiten entsprechen dem monoexponentiellen Aufbau der globalen Kationenabsorption. Oben: **SY404** bei 800 nm und 1000 nm. Unten: **SY-1T** bei 600 nm und 1000 nm.

Die globalen Anpassungen (schwarz) folgen für alle Farbstoff/TiO₂-Systeme bei allen Probe-Wellenlängen in guter Übereinstimmung der gemessenen Dynamik, so dass auch ein realistisches Verhalten für die separierten angeregten (orange) und kationischen (rot) Spezies angenommen werden kann. Durch letztere wird nun direkt der Zugang zur Injektionszeit möglich. Die schnellste Injektionsdynamik ins TiO₂ ergibt sich aus den fs-TA-Messungen demnach für den kleinsten Semi-Squarain-Farbstoff **SY404** mit einer Injektionszeit von etwa 50 fs. Während der nächst-größere Semi-Squarain-Vertreter **SY-1T** mit einer Injektionszeit von etwa 275 fs ungefähr 5mal langsamer injiziert, zeigt der größte Farbstoff dieser Serie **DD1** mit ca. 120 fs wieder eine etwas schnellere Injektion und platziert sich etwa mittig zwischen **SY404** und **SY-1T**. Mit etwa 425 fs zeigt die **D131**-Referenz die ineffizienteste Elektroneninjektion. Die Reihenfolge der Injektionszeiten der vier Farbstoff/TiO₂-Systeme im UHV liest sich wie folgt: **SY404** < **DD1** < **SY-1T** < **D131**, und entspricht damit für die drei Semi-Squaraine weder dem Trend der Molekülgröße und dem damit verknüpften Dipolmomenten und gesteigertem Donor- π -Akzeptor-Charakter, noch folgen die Injektionszeiten der Reihenfolge der bestimmten Triebkräfte (vgl. Abschnitt 7.3.3), so dass andere Faktoren, wie beispielsweise eine sehr

unterschiedliche Farbstoffdichte oder eine verschieden-starke elektronische Kopplung zum Halbleiter trotz identischer Ankergruppe hier eine entscheidende Rolle spielen müssen. Denkbar wären auch eventuell unterschiedliche Oberflächen-Orientierungen in Zusammenhang mit den verschiedenen Alkylketten in 1-*N*-Indol-Position, welche die Injektion beeinflussen könnten.

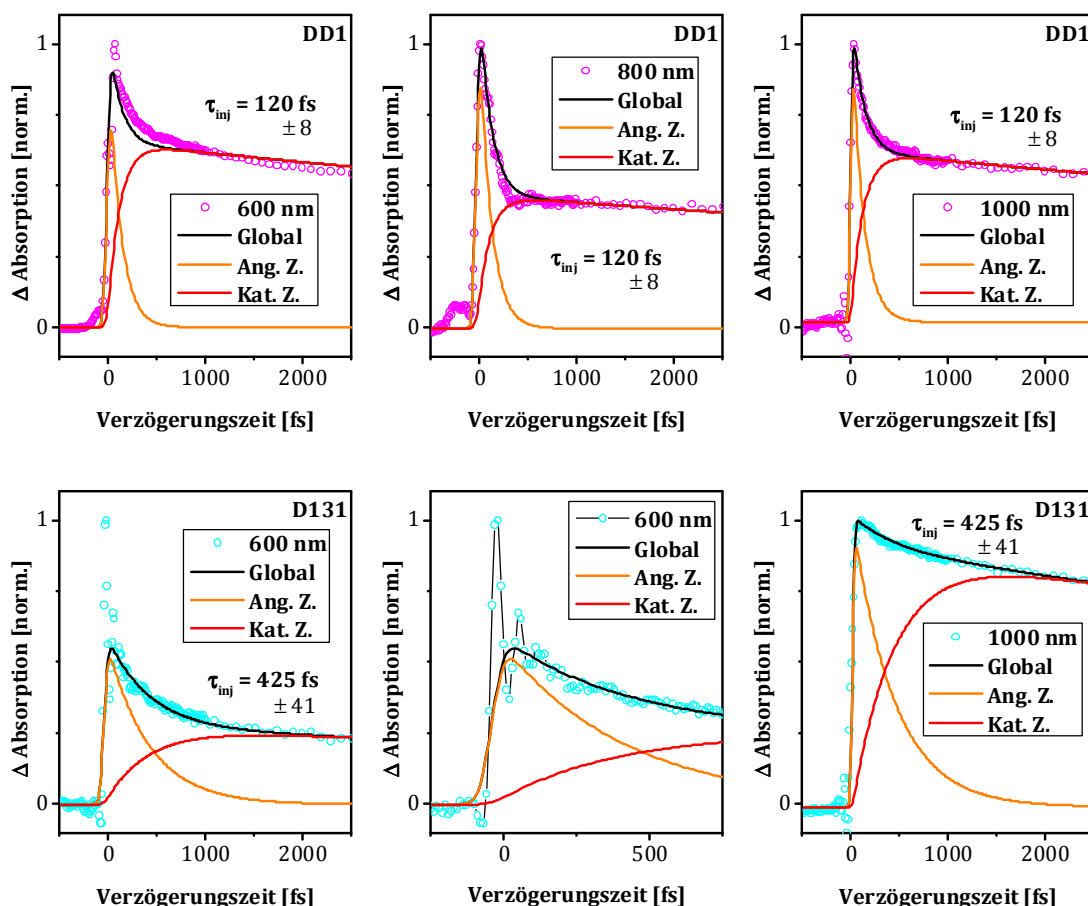


Abbildung 7.23: Injektionsdynamik aus Global-Fitting (schwarz) mit separierter Dynamik von angeregtem (orange) und kationischem (rot) Zustand. Die angegebenen Injektionszeiten entsprechen dem monoexponentiellen Aufbau der globalen Kationenabsorption. Oben: **DD1** bei 600 nm, 800 nm und 1000 nm. Unten: **D131**-Referenz bei 600 nm und 1000 nm. Mittig ist die Dynamik bei 600 nm vergrößert dargestellt. Diese Darstellung offenbart die hohe Güte des Global-Fittings trotz einer hier offensichtlich ungenügenden Korrektur der Oszillationen durch einen „Coherent Artifact“ (vgl. Abschnitt 9.3).

Wie dem auch sei, wurden komplementäre OPTP-Experimente mit vergleichbaren Proben unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt, welche zum einen den direkten Zugang zu den Injektionszeiten ermöglichen, zum anderen die Injektionszeiten aus dem notwendigen TA-Fitting-Modell verifizieren sollen.

7.4.3 Elektroneninjektion aus Sicht des Halbleiters

Die THz-Strahlung in OPTP-Experimenten ist empfindlich für frei-bewegliche Elektronen im TiO_2 -Leitungsband, welche photoinduziert vom Absorberfarbstoff

injiziert werden. Unter der Annahme, dass die Elektroneninjektion im Wesentlichen nicht über einen längerlebigen Zwischenzustand verläuft, stellt die OPTP eine direkt komplementäre Methode gegenüber der TA dar, wobei der Aufbau der Photoleitfähigkeit, welche als zeitlich geänderte Terahertzabsorption gemessen wird, synchron zum Anstieg der Kationenabsorption erfolgen sollte. In *Abbildung 7.24(a – d)* sind die normierten OPTP-Transienten für alle vier Farbstoff/TiO₂-Systeme im Vakuum in einem Bereich von -1 ps bis 3 ps bei einer Anregung von 490 nm gezeigt. Darin kann für alle Farbstoffe ein sehr schneller Aufbau der Leitfähigkeit und ein Erreichen der maximalen THz-Absorption innerhalb einer Pikosekunde festgestellt werden. Das kann als direkter Beweis einer effizienten Elektroneninjektion verstanden werden. Da die Zeitauflösung für alle OPTP-Experimente bei etwa 570 fs liegt, steigen die Leitfähigkeiten für alle Systeme mit der Zeitauflösung an. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass für die drei Semi-Squaraine und die Referenz gebunden an TiO₂ jeweils eine ultraschnelle Injektion von Elektronen in den Halbleiter unterhalb einer Pikosekunde erfolgt.

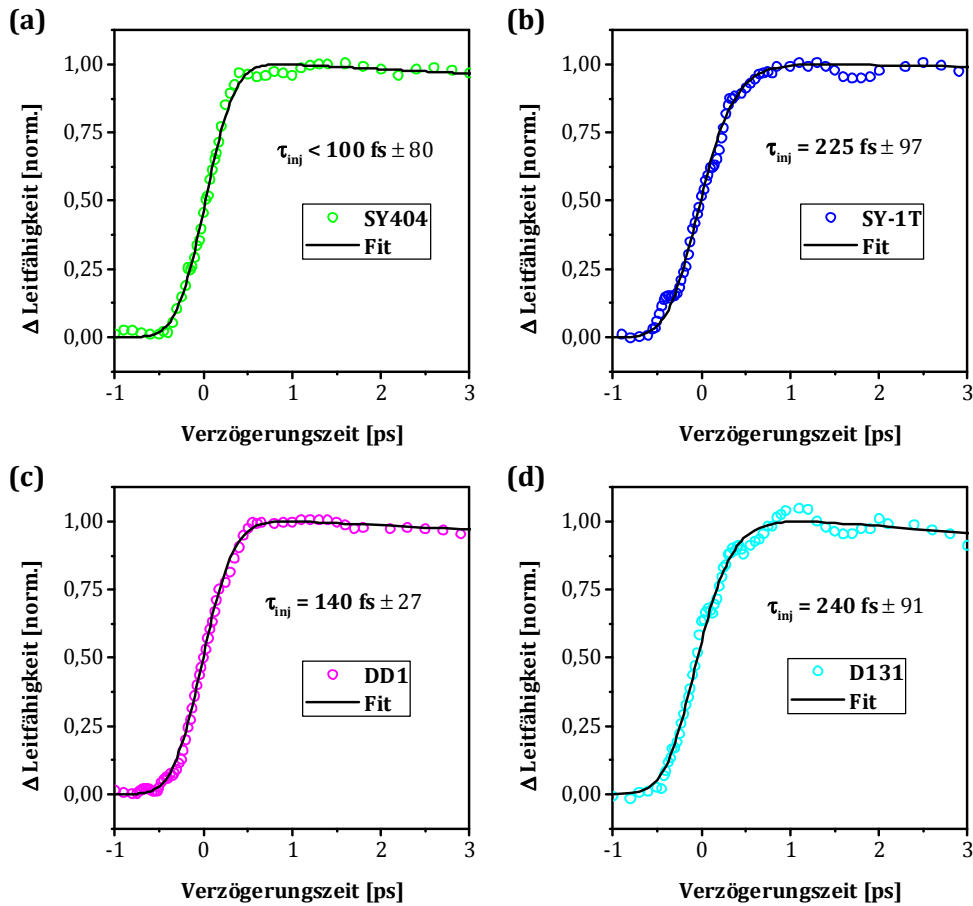


Abbildung 7.24: Aufbau der Photoleitfähigkeit aus OPTP-Experimenten nach Anregung bei 490 nm in normierter Darstellung mit monoexponentieller Anpassung für alle vier Farbstoff/TiO₂-Systeme im Vakuum.

Eine genaue Bestimmung der Elektroneninjektion aus den THz-Transienten ist wiederum mit dem Global-Fitting Modell in Analogie zur Dynamik des kationischen Zustands aus TA-Experimenten gemäß der Ratengleichung (61) unter der Annahme

eines monoexponentiellen Ansteigens und frühen Abklingens der Leitfähigkeit möglich. Die Anpassung erfolgt hier nicht „global“, sondern individuell für jede Farbstoff/TiO₂-Dynamik. Die Ergebnisse aus diesen Anpassungen sind ebenfalls in *Abbildung 7.24(a – d)* illustriert. Von den drei Semi-Squarainen zeigt auch Seitens der OPTP **SY404** die schnellste Injektionszeit von unterhalb 100 fs, wobei eine genauere Angabe aufgrund der nicht hinreichenden Zeitauflösung mathematisch nicht sinnvoll getroffen werden kann. Die 100 fs stellen hier das Limit für die Injektionszeit als vorgegebene Randbedingung dar, so dass angenommen werden muss, dass die eigentliche Zeit noch darunter liegt. In guter Übereinstimmung zur TA ergeben sich für die verwandten Verbindungen **SY-1T** und **DD1** Injektionszeiten von etwa 225 fs bzw. 140 fs, so dass sich auch eine identische Reihenfolge der Injektionszeiten ergibt: **SY404** < **DD1** < **SY-1T** < **D131**. Mit einer Injektionszeit von etwa 240 fs ergibt sich für den Referenzfarbstoff **D131** auch hier die langsamste Injektion, wobei die Werte aus OPTP- und TA-Experimenten hier relativ stark voneinander abweichen und ein Unterschied von 15 fs zum nächst-langsamsten **SY-1T** angesichts der Zeitauflösung als nicht signifikant eingeschätzt werden kann. Die Ursache für diese nur einmalig in dieser Größe auftretende Abweichung zwischen TA- und OPTP-Fits ist dabei wahrscheinlich in den unzureichend korrigierten Oszillationen eines „Coherent Artifact“ des TiO₂-Substrates in der 600 nm-Transiente bei **D131** (*Abbildung 7.23 mittig*) zu suchen (*vgl. Abschnitt 9.3*), so dass die TA-Dynamik folglich etwas schneller sein könnte.

Wie dem auch sei, offenbaren TA- und OPTP-Experimente sehr ähnliche Ergebnisse. Die geringen absoluten Abweichungen können einerseits den unterschiedlichen Zeitauflösungen, andererseits den nicht ganz identischen Versuchsbedingungen zugeschrieben werden. So waren technisch bedingt die Anregungsbedingungen und die Güte des Vakuums nicht völlig gleich. Des Weiteren muss davon ausgegangen werden, dass die jeweiligen Elektroden trotz streng eingehaltener Präparationsroutine nicht 100%ig identisch waren, zumal unterschiedliche Glassubstrate aufgrund verschiedener Ansprüche zum Einsatz kommen mussten. Die ermittelten, ultraschnellen Injektionszeiten aus den TA- und OPTP-Experimenten sind in *Tabelle 7.6* gegenübergestellt. Details zu den Fit-Parametern sind in *Anhang 11.4* zu finden.

Tabelle 7.6: Gegenüberstellung der Injektionszeiten aus TA- und OPTP-Experimenten.

Farbstoff	Injektionszeit [fs]	
	TA	OPTP
SY404	50 ± 13	< 100 ± 80
SY-1T	275 ± 65	225 ± 97
DD1	120 ± 8	140 ± 27
D131	425 ± 41	240 ± 91

7.4.4 Injektionstriebkraft vs. elektronische Kopplung

Die Triebkraft für eine effiziente Elektroneninjektion variiert für die drei Semi-Squaraine nur um etwa 140 meV und steigt dabei mit zunehmender Farbstoffgröße an. So besitzt **SY404** mit 190 meV die kleinste und **DD1** mit 330 meV die größte Triebkraft innerhalb der Serie (*vgl. Abschnitt 7.3.3*). Dies erscheint etwas

widersprüchlich zu den gefundenen Injektionsdynamiken, die in guter Übereinstimmung sowohl von TA-, als auch von OPTP-Experimenten bestätigt werden (vgl. Abschnitt 7.4.3). Hier wird die schnellste Injektionszeit von weit unter 100 fs für **SY404** beobachtet bei gleichzeitig kleinster Triebkraft. **SY-1T** zeigt die langsamste Elektroneninjektion mit rund 250 fs bei einer mittleren Triebkraft von 250 meV. **DD1** zeigt mit rund 130 fs eine etwa doppelt so schnelle Injektion wie **SY-1T** bei einem relativen Energieüberschuss von etwa 80 meV. Im Vergleich mit **DD1** wird für **SY404** eine etwa doppelt so schnelle Injektion beobachtet, wobei die Triebkraft etwa 140 meV geringer ausfällt. Bei dieser Diskussion muss beachtet werden, dass die Farbstoffbelegung aus experimentellen Gründen nicht für alle Methoden identisch waren: Die Dynamikmessungen erfolgten an Elektroden mit reduzierter Farbstoffbelegung, während die hierzu herangezogenen stationären Messungen mit hoher Farbstoffdichte auf der Halbleiteroberfläche erfolgten. Der vermeintliche Einfluss der Farbstoffdichte auf die Injektions- und Rekombinationsdynamik ist Diskussionsthema in Abschnitt 8.1.

Nach der Marcus-Theorie für den heterogenen Elektronentransfer, welcher gut durch die Gleichung (37) beschrieben werden kann, ist die Injektionsrate hauptsächlich von drei Faktoren abhängig: (a) Die elektronische Kopplung V_{el} zwischen dem elektronisch angeregten Zustand des Farbstoffes und dem unbesetzten Leitungsbandkontinuum des Halbleiters, (b) dem Energieunterschied ΔE zwischen dem angeregten Zustand und dem Leitungsbandminimum, welcher die Triebkraft ($\Delta G_{inj} = E^* - E$) für die Injektionsrate darstellt, und (c) der Reorganisationsenergie λ_R des angeregten molekularen Absorbermoleküls. Die Abhängigkeit von der Triebkraft ist dabei die Konsequenz einer zunehmenden Zustandsdichte im Leitungsband mit steigender Energie. Die überaus starke elektronische Ankopplung der angeregten Semi-Squaraine wird offensichtlich durch das Absorptions- und Emissionsverhalten (Rot-Shift und Verbreiterung) und wird bestätigt durch die ausgeprägte Elektronendichte-Anhäufung in der Quadratsäure-Gruppe der LUMO-Orbitale aus theoretischen Berechnungen (vgl. Abschnitt 7.1). Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Injektionsdynamik der über die Acyloin-Ankergruppe an die TiO₂-Oberfläche gekoppelten Semi-Squaraine durch diese starke elektronische Ankopplung dominiert wird. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der kleineren beobachteten Abhängigkeit von der Triebkraft, welche sich nicht direkt mit den Injektionsraten innerhalb dieser Farbstoffserie korrelieren lässt. Die größeren und langsamer injizierenden Farbstoffe besitzen vielleicht eine etwas verminderte Kopplungsstärke im Vergleich zu **SY404**, da ihre Anregung teilweise höhere Zustände involviert (vgl. Abbildung 7.13(c)), deren Ladungsverteilung nach den Berechnungen weniger günstig in Bezug auf die Ankergruppe ausfällt. Des Weiteren erscheint es durchaus naheliegend, eine kleinere Reorganisationsenergie für **SY404** anzunehmen, als für die um die Donoreinheiten und Alkylketten erweiterten **SY-1T** und **DD1**. Ein Indiz für eine kleinere vibronische Reorganisationsenergie ist der kleinere Stokes-Shift von TiO₂/**SY404** im Vergleich zu TiO₂/**SY-1T** und TiO₂/**DD1**. [141] Dies erscheint angesichts der signifikant geringeren Molekülmasse sinnvoll. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass etwaige mit dem Lösungsmittel verbundenen Reorganisationsenergien in den Experimenten nur unzureichend berücksichtigt werden, da diese an Luft oder im Vakuum erfolgten und sich somit gewisse Diskrepanzen zur DSC-Situation ergeben.

Der Einfluss einer starken elektronischen Ankopplung durch den Acyloin-Anker wird bei der Gegenüberstellung von Triebkraft und Injektionsgeschwindigkeit von **SY404** und der Indol-Referenz **D131** demonstriert: Während ΔG_{inj} für **D131** um 150 meV größer ausfällt als für **SY404**, verläuft die Elektroneninjektion mindestens 5mal langsamer. Auf der anderen Seite zeigt **DD1** gegenüber **D131** eine mehr als doppelt so schnelle Injektion bei etwa gleichen Werten für ΔG_{inj} . Abgesehen von der schwächeren elektronischen Kopplung, die vom Cyanoacryl-Anker für **D131** mit den Leitungsbandzuständen des TiO₂ vermittelt wird, hat dabei auch die anscheinend relativ große Reorganisationsenergie, die sich aus dem starken Stokes-Shift ableiten lässt, einen Einfluss auf die Dynamik.

Es kann also geschlussfolgert werden, dass die starke elektronische Kopplung durch die neuartige Acyloin-Ankergruppe, die direkter Bestandteil des chromophoren Gerüsts in den Semi-Squarainen ist, eine sehr effiziente Elektroneninjektion ins TiO₂ ermöglicht bei gleichzeitig minimalem Energieüberschuss während des Injektionsprozesses. Dies ist besonders förderlich in Bezug auf eine potenzielle V_{oc} -Steigerung und wichtig für den Einsatz von Farbstoffen mit geringeren optischen Bandlücken, um die langwelligen Bereiche des Sonnenspektrums effizient nutzen zu können (vgl. Abschnitt 2.4.2). Die starke Kopplung und das hohe Dipolmoment begünstigen hierin einen Shift der TiO₂-Zustände in Richtung der Vakuumenergie, wobei die entsprechenden HOMO-Level ausreichend niedrig für eine effiziente Regeneration der Kationen durch den Redox-Elektrolyten zu liegen kommen.

7.5 Schlussfolgerung

Mit den sogenannten Semi-Squarainen wurde eine neue Klasse von rein organischen Donor- π -Akzeptor-Farbstoffen mit einer neuartigen Acyloin-Ankergruppe vorgestellt. Die Injektionsfähigkeiten dieser neuen Ankergruppe, die integraler Bestandteil des chromophoren Quadratsäure-Akzeptors sind, wurden untersucht. Dabei zeigte sich, dass diese Ankergruppe das Potenzial in sich birgt, den standardmäßig eingesetzten Carboxylsäureanker an Effizienz in DSCs zu übertreffen. Für eine Serie von drei Semi-Squarain-Farbstoffen mit ansteigendem Donor- π -Akzeptor-Charakter durch die Einführung stärkerer Elektronen-Donorgruppen an das Indol-basierte Donor-Grundgerüst (**SY404**) in Form von Thiophen (**SY-1T**) und Triphenylamin (**DD1**), wurde die überaus starke elektronische Kopplung der Farbstoff/Anker-Einheiten zum TiO₂-Leitungsbandkontinuum demonstriert. Die Stärke dieser Kopplung zeigte dabei einen immensen Anteil an den Injektionseigenschaften. Dies konnte über den Vergleich mit einem kommerziell erhältlichen, hoch-effizienten **D131**-Farbstoff mit vergleichbaren optischen und strukturellen Eigenschaften demonstriert werden. Die Semi-Squaraine offenbarten beim Einsatz von zeitaufgelöster Transienter Absorptions- und komplementärer Terahertz-Spektroskopie auf der Femtosekunden-Zeitskala eine ultraschnelle Elektroneninjektion mit Injektionszeiten zwischen ~ 50 fs und ~ 250 fs, während die Injektion der Indol-Referenz signifikant langsamer verlief. Verglichen mit den Abklingzeiten nicht-injizierender angeregter Farbstoffmoleküle, erfolgte die Injektion um Größenordnungen schneller, sodass eine effiziente Injektion geschlussfolgert wurde. Die elektronischen Bandanpassungen der TiO₂/Farbstoff-Grenzflächen wurden mittels optischer Charakterisierung und

Photoelektronenspektroskopie konstruiert, um die Injektionstriebkraft einzuschätzen. Für die Semi-Squaraine verursachte die Einführung größerer Donoreinheiten an das Indol-Gerüst einen höheren Energieüberschuss (Triebkraft), wobei gleichzeitig eine Verlangsamung der Injektion erfolgte, was mit einer höheren Reorganisationsenergie und einer wahrscheinlich leicht schwächeren Kopplung für die erweiterten Farbstoffmoleküle in Verbindung gebracht wurde. Trotz der leichten Energie- und Dynamik-Nachteile wiesen die beiden großen Vertreter innerhalb der Serie Vorteile bezüglich Absorptions-Stärke und -Breite auf, bei gleichzeitig reduziertem Farbstoffeinsatz. Das Potenzial der Semi-Squaraine für DSCs wurde über den Vergleich mit der Indol-Referenz offensichtlich, welche signifikant langsamer Elektronen injizierte bei gleichzeitig höherer Triebkraft.

8 Der Einfluss der chemischen Umgebung auf die TiO₂/Semi-Squarain-Grenzfläche

Der Einsatz von Ko-Adsorbaten, sogenannten Additiven und verschiedenen Lösungsmitteln im Elektrolyten und während des Sensibilisierungsprozesses kann einen großen Einfluss auf die Gesamtleistung von DSCs haben. Obgleich die genaue Wirkungsweise dieser Komponenten oftmals nur mäßig verstanden wird und fallabhängig variiert aufgrund der inhärenten Komplexität, ist es bekannt, dass dieses komplexe Zusammenspiel der Prozesse leicht durch Variation nur einer Komponente gestört werden kann. In diesem Kapitel wird der Einfluss einer systematisch geänderten chemischen Umgebung auf die Ladungsträgerdynamik an der TiO₂/Semi-Squarain-Grenzfläche diskutiert. Das Interface wurde hierfür bei verschiedenen dichter Farbstoffbelegung und mit ko-adsorbierter Desoxycholsäure sowohl im Vakuum, als auch unter Zellbedingungen in Gegenwart von Elektrolytlösung untersucht. Die Erkenntnisse aus PES-Messungen werden dabei mit der Ladungsträgerdynamik verknüpft und mit der Zellleistung in Verbindung gebracht. Des Weiteren werden die möglichen Auswirkungen einer Ko-Sensibilisierung mit einem zweiten, komplementär absorbierenden Farbstoff neben einem Semi-Squarain diskutiert.

8.1 Desoxycholsäure (DCA) als Ko-Adsorbat

Um die Effizienz von Farbstoffsolarzellen zu steigern, wird oftmals Desoxycholsäure (engl. „*deoxycholic acid*“, DCA) oder ein vergleichbares, farbloses Derivat als Ko-Adsorbat eingesetzt. Dafür wird Desoxycholsäure typischerweise in einem bestimmten Konzentrationsverhältnis der Farbstofflösung beigegeben und synchron mit den entsprechenden Farbstoffmolekülen während der nass-chemischen Sensibilisierung an die Halbleiteroberfläche angebunden. Die DCA-Moleküle ankern dabei in Analogie zu den Farbstoffen kovalent über ihre Carboxylsäuregruppe an den Halbleiter und setzen sich zwischen die Farbstoffmoleküle. Die Farbstoff-ähnliche Struktur der Desoxycholsäure ist in *Abbildung 8.1 (mittig)* im Vergleich mit den Semi-Squarainen **SY404** und **SY-1T** gezeigt. In Gegenwart von DCA wird im Allgemeinen eine veränderte Strom-Spannungs-Charakteristik beobachtet, [274] welche sich im Idealfall sowohl durch einen erhöhten Kurzschlussstrom I_{SC} als auch durch eine erhöhte Leerlaufspannung V_{OC} äußert (vgl. *Abschnitt 2.2*). Dabei ist die exakte Wirkungsweise von ko-adsorbiertem DCA nicht eindeutig geklärt und wird situationsabhängig im Wesentlichen über drei unterschiedliche Effekte gedeutet. Durch die starken intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den oft planar-gebauten rein organischen Farbstoffmolekülen tritt häufig Aggregatbildung auf, insbesondere dicht gedrängt an der Halbleiteroberfläche. Diese können zwar zu einer gesteigerten Photonenabsorption aufgrund einer stärkeren Extinktion und eines verbreiterten Absorptionsspektrums führen, aber auch die Injektionswahrscheinlichkeit durch Energiedissipation innerhalb der Aggregate senken. [275][276] Squaraine sind für ihre Neigung zur Aggregatbildung bekannt, [247][33] dabei konnte eine Aggregation für die von ihnen abgeleiteten Semi-

einen vergleichbaren Effekt auf das Absorptionsspektrum, der daher nicht mit DCA selbst in Verbindung gebracht werden kann. Auch die Fluoreszenz-Spektren der entsprechenden Lösungen offenbarten keine signifikanten Abweichungen von denen in *Abbildung 7.6(a – d)* gezeigten und sind daher hier nicht gezeigt. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass für alle Farbstofflösungen in den hier eingesetzten Konzentrationen keine Aggregation der Farbstoffmoleküle vorliegt, und daher DCA - zumindest in Lösung - auch nicht Aggregat-brechend wirken kann. Die mögliche alternative Erklärung dieses Verhaltens mit einer permanenten, konzentrationsunabhängigen, quantitativen Aggregation scheint angesichts dieser Ergebnisse als sehr unwahrscheinlich. Des Weiteren gibt es keine Anzeichen für eine direkte Wechselwirkung zwischen den Farbstoff- und den DCA-Molekülen in Lösung.

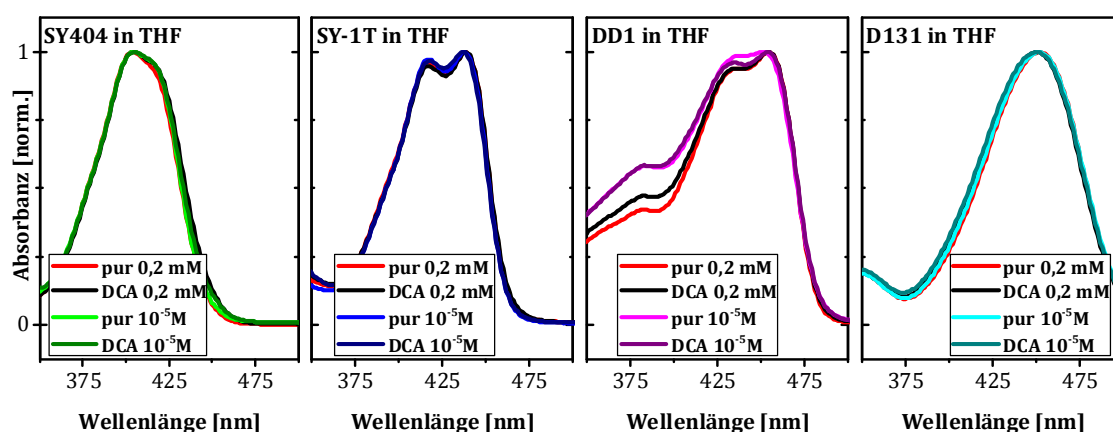


Abbildung 8.2: (Von links nach rechts) Normierte Absorbanzspektren der Semi-Squarain Farbstoffe (**SY404**, **SY-1T**, **DD1**) und der Indol-Referenz (**D131**) in frisch angesetzten THF-Lösungen bei Raumtemperatur bei Konzentrationen von 0,2 mM (Stammlösung) und 10⁻⁵M (20fach verdünnt), jeweils mit und ohne DCA (25facher Überschuss).

Der Einfluss von DCA als Ko-Adsorbat neben den Farbstoffmolekülen auf der TiO₂-Oberfläche wird aber recht beeindruckend über den Vergleich der absoluten Absorbanzspektren der gefärbten Elektroden in *Abbildung 8.3* sichtbar. Hier führt DCA, welches selbst gekoppelt an die TiO₂-Oberfläche keine spektralen Absorptionsanteile im Vis-Bereich aufweist, zu einer teilweise drastischen Reduzierung der Farbstoffbelegung. Dies scheint wenig verwunderlich, da es mit seiner Ankergruppe mit den Farbstoffmolekülen um die limitierten Bindungsstellen auf der Halbleiteroberfläche in Konkurrenz steht. Das Vorliegen Oberflächen-gebundener DCA-Moleküle nach Standardpräparation wurde über FTIR-Messungen nachgewiesen (vgl. *Anhang 11.5*).¹⁹ Die Farbstoffkonzentration auf der TiO₂-Oberfläche wird dabei für alle Farbstoffe noch stärker reduziert, als durch einen längeren Abspülvorgang mit reinem THF. Für die drei Semi-Squaraine fällt diese Reduzierung im Vergleich zu **D131** etwas weniger stark ausgeprägt aus. Dies kann als

¹⁹ Der Nachweis Oberflächen-gebundener DCA-Moleküle auf TiO₂ erfolgte mittels Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) anhand verstärkter C-H-Schwingungsbanden und einer stark veränderten C=O-Schwingungsbande im Vergleich zu ungebundenem DCA in KBr (siehe *Anhang 11.5*). Als Substrate kamen hierfür IR-transparente CaF₂-Plättchen zum Einsatz. Eine quantitative Bestimmung der DCA-Belegung war mit dieser Methode nicht möglich.

Indiz dafür verstanden werden, dass DCA und **D131** weitestgehend identische Carboxyl-Ankergruppen besitzen und folglich auch direkt um dieselben Bindungsplätze konkurrieren, während sich zu den Semi-Squarainen mit ihrer Acyloin-Ankergruppe hauptsächlich eine Verdrängung aus sterischen Gründen abzeichnet. Im Vergleich zu einer dichten Farbstoffbelegung nach kurzem Spülen ist die Absorbanzamplitude von **D131** in Gegenwart von DCA auf etwa ein Drittel reduziert. Nicht ganz so stark fällt dieser Einfluss bei **SY404** aus, wobei die Reduzierung mit zunehmender Molekülgröße über **SY-1T** bis zu **DD1** hin abnimmt. Als größter Vertreter der Serie scheint seine Belegungsdichte mit DCA im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu identisch zu einem verstärkten Spülen. Angesichts eines 25fachen Überschusses von DCA-Molekülen muss eine vergleichsweise schwache Bindung zur Halbleiteroberfläche angenommen werden. Dieser Befund korreliert gut mit der Form und der relativen Lage der Absorbanzspektren. Während das Absorptionsmaximum von **DD1** mit DCA mit dem aus starken Spülen resultierenden praktisch zusammenfällt, sind die Absorptionsmaxima von **SY-1T** und **SY404** mit abnehmender Farbstoffbelegung moderat (5 nm) bzw. stark (25 nm) rotverschoben und nähern sich den jeweiligen Absorptionsursprüngen der Schultern in den „roten“ Absorptionsflanken aus dichter Farbstoffbelegung an. Für vergleichbare Farbstoffe wird mit zunehmendem DCA-Angebot auch eine Farbstoffreduzierung bei gleichzeitigem Rot-Shift beobachtet, was allgemein einer verminderten intermolekularen Wechselwirkung zugeschrieben wird. [281] Im Kontext der in *Abschnitt 7.3.1* diskutierten Farbstoff/Halbleiter-Kopplung führt das Angebot von DCA offensichtlich zu einer verstärkten Verdrängung von schwach gebundenen Semi-Squarainen und damit zu einem weiteren vermeintlichen Rot-Shift der Absorption durch stark gekoppelte Farbstoffe, die das Gesamtabsorptionsverhalten mit ausgedünnter Farbstoffbelegung dominieren. [282] Das konkurrierende Anbinden von DCA an die TiO₂-Oberfläche führt aus Sicht der Farbstoffe also zu einer höheren Homogenität und kann gleichzeitig als erhöhter *Charge Transfer*-Anteil durch vorwiegend stark gekoppelte Semi-Squaraine gedeutet werden. [283] Die Absorptionsbande der Indol-Referenz liegt quasi identisch zur stark gespülten **D131**/TiO₂-Grenzfläche, so dass hier im Wesentlichen eine nichtselektive Verdrängung durch direkt konkurrierende DCA-Moleküle angenommen werden und eine weitere Auflösung vermeintlicher Oberflächen-Aggregate ausgeschlossen werden kann.

Die entsprechenden Fluoreszenzspektren der zusätzlich mit DCA belegten TiO₂-Filme, die hier nicht gezeigt sind, entsprechen weitestgehend denen aus dichter Farbstoffbelegung in *Abbildung 7.13(a – d)*, wobei eine exakte Bestimmung der Emissionsbanden aufgrund der stark reduzierten Signalintensität nur unpräzise möglich war. Durch den leichten Absorptions-Rot-Shift für **SY-1T** und besonders für **SY404** kann hier also von einer leichten Verminderung der optischen Bandlücke ΔE_{0-0} ausgegangen werden, während diese für **DD1** und **D131** weitestgehend als unbeeinflusst angenommen werden kann.

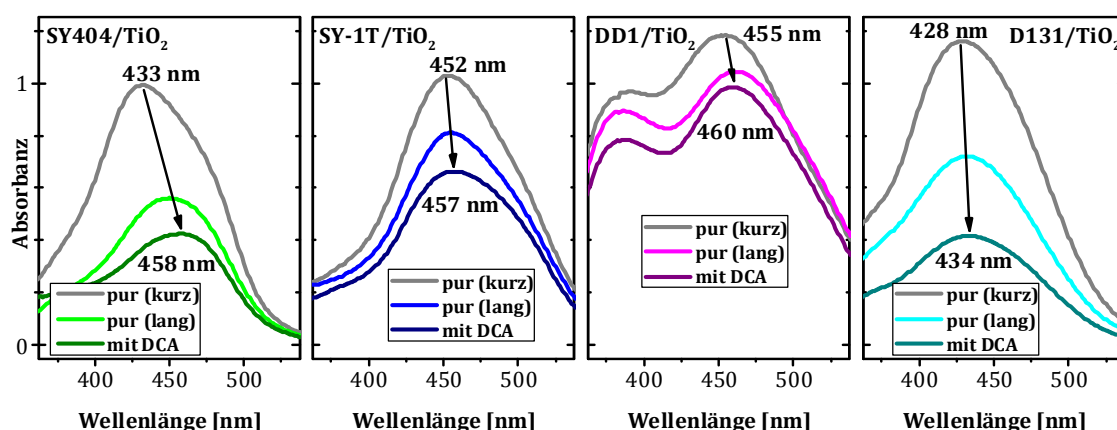


Abbildung 8.3: (Von links nach rechts) Absorbanzspektren der Semi-Squarain Farbstoffe (**SY404**, **SY-1T**, **DD1**) und der Indol-Referenz (**D131**) adsorbiert an eine dünne, 1 μm starke TiO₂-Elektrode nach Standardprozedur und anschließendem kurzen (grau) oder langen (hell) Spülen mit THF, bzw. mit Ko-Adsorbat DCA und kurzem Spülen (dunkel). Angegeben sind die jeweiligen Absorptions-Maxima.

Die anhand der Farbstoff/TiO₂-Absorbanzspektren abgeleitete Farbstoffreduzierung durch DCA wird durch Desorptionsexperimente in Analogie zu *Abschnitt 7.3.2* prinzipiell bestätigt und sind in *Tabelle 8.1* zusammengefasst. Aus diesen Ergebnissen geht mit guter Übereinstimmung zu den Absorbanzen der Farbstoff/TiO₂-Systeme hervor, dass **D131** mit seiner identischen Ankergruppe am stärksten durch ko-adsorbierendes DCA beeinflusst wird und sich die Farbstoffbelegung etwa halbiert. Für die Semi-Squaraine ergibt sich hingegen eine weniger stark ausgeprägte Reduzierung, die in Abhängigkeit vom Farbstoff maximal halb so groß ausfällt. Allerdings kommen die Desorptionsexperimente zu einem umgekehrten Trend innerhalb der Serie mit einer stärkeren Verdrängung durch DCA mit steigender Molekülgröße, wobei der generelle Trend einer verminderten Oberflächen-Moleküldichte mit steigender Molekülgröße erhalten bleibt. Hier muss allerdings erneut eine merkliche Degradation während der Abspülprozedur in Betracht gezogen werden (*vgl. Abschnitt 7.2.4*), so dass die Semi-Squaraine hier insgesamt zu niedrig repräsentiert werden und der Unterschied zur relativ stabilen Indol-Referenz noch größer einzuschätzen ist.

Tabelle 8.1: Ergebnisse zur Farbstoffbelegung der TiO₂-Elektroden in Gegenwart des Ko-Adsorbats DCA aus Desorptionsexperimenten.

Farbstoff	ϵ (Kalibrierung) [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	Absorbanz (OD)	Molekülzahl pro Schicht	Verhältnis zu SY404 [%]	Farbstoff- Reduzierung
SY404	$3,63 \cdot 10^4$	0,272	$1,35 \cdot 10^{16}$	100	31%
SY-1T	$3,71 \cdot 10^4$	0,234	$1,14 \cdot 10^{16}$	84	41%
DD1	$6,04 \cdot 10^4$	0,333	$0,99 \cdot 10^{16}$	74	48%
D131	$4,43 \cdot 10^4$	0,244	$0,99 \cdot 10^{16}$	74	93%

Wie bereits in *Abschnitt 7.3.3* angesprochen, sind die Austrittsarbeiten von reinem, unterminierten und von THF-behandelten TiO₂-Oberflächen nicht identisch, was durch permanent Oberflächen-gebundene Lösungsmittelmoleküle - selbst unter UHV-Bedingungen - erklärt werden kann. Somit stellt TiO₂/THF das geeignete Bezugssystem für die TiO₂/Farbstoff-Grenzflächen dar, deren Austrittsarbeiten durch die zusätzlichen, starken Farbstoff-Dipole zu kleineren Energien verschoben werden. Die Austrittsarbeit der TiO₂/THF/DCA-Oberfläche wurde zu etwa 4,02 eV bestimmt und ist damit ungefähr 120 meV höher als die Austrittsarbeit von TiO₂/THF mit etwa 3,90 eV und damit in Richtung von reinen TiO₂ verschoben, was etwas gegensätzlich erscheint angesichts hinzugekommener Dipolbeiträge durch Oberflächenadsorbate in Analogie zu den Farbstoffen. Die Sekundärelektronenkanten dieser drei Grenzflächen mit der Bestimmung der jeweiligen Austrittsarbeiten sind in *Abbildung 8.4(a)* illustriert. Die Austrittsarbeiten der unterschiedlich belegten TiO₂-Oberflächen sind in *Abbildung 8.4(b)* illustriert und ihre Werte samt Fehlerabschätzung in *Tabelle 8.2* zusammengefasst. Das Ankoppeln der DCA-Moleküle an die TiO₂-Oberfläche über den Carboxylanker kann durch FTIR-Messungen belegt werden (*vgl. Anhang 11.5*), welche auch eine Desorption der DCA-Moleküle unter HV-Bedingungen von 10⁻⁷ mbar widerlegen. Somit liegt eine vergleichbare Dipolorientierung wie bei den Farbstoff-Molekülen zur Halbleiteroberfläche vor. [284] Die Austrittsarbeit wird in Gegenwart von DCA in Abhängigkeit vom jeweiligen Farbstoff um etwa 100 – 200 meV gesteigert und fällt fast mit der für stark gespülte Oberflächen mit reduzierter Farbstoffdichte zusammen, welche nur minimal darunter liegt. Die nahezu identischen Austrittsarbeiten für langes Spülen und ko-adsorbiertes DCA müssen in Abhängigkeit von der Oberflächenpräparation allerdings als zufällig eingeschätzt werden. Beide unterscheiden sich jedoch deutlich von der viel kleineren Austrittsarbeit für dichte Farbstoffschichten, resultierend aus einem kurzen Abspülvorgang. Das Dipolmoment von DCA in ACN wurde in theoretischen Berechnungen zu 2,28 D bestimmt (*vgl. Anhang 11.2*) und ist damit etwa 5 bis 6mal kleiner als das der Farbstoffmoleküle, was die erhöhten Austrittsarbeiten mit gleichzeitig reduzierter Farbstoffbelegung für alle TiO₂/DCA/Farbstoff-Grenzflächen mit vermindertem Gesamtdipol erklärt. Da langes Spülen zu einer geringfügig stärker belegten Halbleiteroberfläche durch die Farbstoffmoleküle selbst führt, fallen auch die entsprechenden Austrittsarbeiten im Rahmen des Fehlers geringfügig kleiner aus und nähern sich dem TiO₂/THF-Level an. Somit ist für eine noch weiter reduzierte Farbstoffbelegung in Gegenwart von DCA eine Annäherung an das TiO₂/THF/DCA-Level zu erwarten. Aufgrund der ungeklärten Farbstoff-zu-DCA-Verhältnisse auf der Halbleiteroberfläche kann dieses Level nur als relativ vages Bezugssystem verstanden werden, da hier die DCA-Konzentration ein Maximum erreicht, welche in Gegenwart der konkurrierenden Farbstoffmoleküle reduziert sein muss.

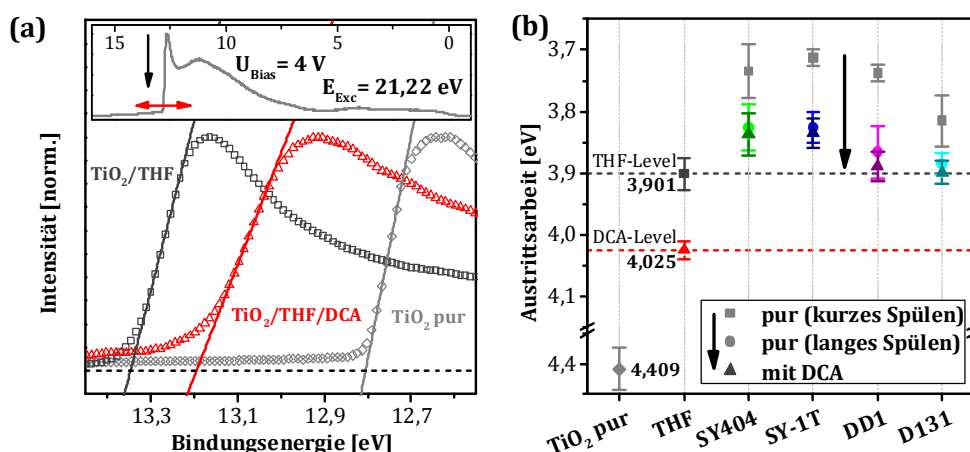


Abbildung 8.4: (a) Sekundärelektronenkanten der normierten UPS-Spektren mit linearer Extrapolation für die Bestimmung Austrittsarbeiten für TiO₂/THF/DCA, TiO₂/THF und die unbelegte TiO₂-Grenzfläche. (b) Illustration der gemittelten Austrittsarbeiten für alle entsprechenden TiO₂-Grenzflächen mit den jeweiligen Bezugssystemen.

Unter der Annahme, dass die Konzentration der sehr viel kleineren und allgegenwärtigen Lösungsmittelmoleküle auf der Oberfläche relativ zu den eigentlichen Adsorbaten stets dominant ist und sich nur geringfügig durch deren Ankopplung ändert, muss hier ein weiterer Einfluss eine Rolle spielen, der einen Shift zu größeren Austrittsarbeiten bedingt, insbesondere für das TiO₂/THF/DCA-Interface, dessen hohe Austrittsarbeit sich über geänderte Oberflächen-Dipolverhältnisse allein nur schwer erklären lässt. Dabei wird angenommen, dass die (Ko-)Adsorption von DCA in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels zu einer Protonierung der TiO₂-Oberfläche führt und das Leitungsbandminimum zu größeren Austrittsarbeiten verschoben wird. [274][277][285] In Kombination mit den aprotischen THF-Molekülen scheint also die Verminderung des Oberflächen-*pH*-Wertes aufgrund der Protonierung den Einfluss des induzierten Oberflächendipols durch die verankerten DCA-Moleküle zu überwiegen, so dass DCA relativ zu TiO₂/THF insgesamt einen Shift in Richtung höherer Austrittsarbeit bewirkt. Die kombinierten Einflüsse von Oberflächen-Dipol und -*pH*-Wert auf die energetische Lage der elektronischen Halbleiterzustände sind in *Abschnitt 2.4.2* dargelegt, so dass sich das komplexe Zusammenspiel an der Halbleiteroberfläche gemäß *Gleichung (25)* beschreiben lässt. Der starke Einfluss auf die Austrittsarbeit der TiO₂-Oberfläche vom aprotischen THF selbst, welches einen Shift von etwa 500 meV bewirkt, ist damit neben seinen Dipoleigenschaften²⁰ auch einer gewissen deprotonierenden Wirkung zuzuschreiben, wobei beide Effekte in dieselbe Richtung wirken. [286] Für die THF-Moleküle kann hierbei eine Oberflächenkoordinierung über das Sauerstoffatom angenommen werden. Dahingegen ist bei der Oberflächenkopplung der Farbstoffmoleküle in Analogie zum DCA auch von einer gewissen Protonierung durch die sauren Ankergruppen auszugehen (vgl. *Abschnitt 7.3.1*), wobei das sehr viel stärkere

²⁰ Das Dipolmoment von THF wird in diversen Quellen und von industriellen Anbietern bei Raumtemperatur mit etwa 1,75 D in Richtung des Sauerstoffatoms angegeben. In wässrigen Lösungen wird ein *pH*-Wert > 7 angenommen.

Dipolmoment hier die Oberhand gewinnt und damit zu kleineren Austrittsarbeiten schiebt.

Tabelle 8.2: Zusammenfassung aller herangezogenen Austrittsarbeiten für alle entsprechenden TiO₂-Grenzflächen als Mittelwert mit Fehlerangabe aus Mess-Statistik.

Grenzfläche	Austrittsarbeit [eV]			
	ohne THF	pur (kurz)	pur (lang)	mit DCA
TiO₂ pur	4,41 ± 0,04	-	-	-
TiO₂/THF	-	3,90 ± 0,03	-	4,02 ± 0,01
TiO₂/SY404	-	3,74 ± 0,04	3,83 ± 0,04	3,84 ± 0,03
TiO₂/SY-1T	-	3,71 ± 0,01	3,83 ± 0,03	3,83 ± 0,02
TiO₂/DD1	-	3,74 ± 0,01	3,87 ± 0,04	3,89 ± 0,02
TiO₂/D131	-	3,81 ± 0,04	3,88 ± 0,02	3,90 ± 0,02

Im Bereich der TiO₂-Bandlücke sind auch für die TiO₂/DCA/Farbstoff-Grenzflächen Photoelektronenbeiträge von besetzten Zuständen durch die angebundenen Farbstoffe zu erkennen, welche aufgrund der geringeren Farbstoffbelegung in Gegenwart der DCA-Ko-Adsorbate jedoch sehr viel geringer ausfallen als für dichte Belegungen. Diese Beiträge aus UPS-Messungen sind in *Abbildung 8.5* zusammengefasst, wobei versucht wurde, die Farbstoff-HOMOs in Analogie zu *Abschnitt 7.3.3* zu isolieren mit TiO₂/DCA als vermeintlich am besten geeignetes Bezugssystem. Die HOMO-Level lassen sich hier aufgrund der reduzierten Signalamplituden nur sehr ungenau lokalisieren, nicht zuletzt weil auch DCA-Beiträge für TiO₂/DCA in diesem Bereich zu liegen scheinen. Durch die Subtraktion werden die DCA-Beiträge für die TiO₂/DCA/Farbstoff-Systeme mit geringerem DCA-Anteil überkompensiert, so dass die Differenzspektren die Farbstoffbeiträge nur sehr grob wiedergeben. Die angegebenen Energien für die entsprechenden HOMO-Lagen sind daher mit einem großen Fehler behaftet und sollen deshalb nur als grober Anhaltspunkt dienen. Festgehalten werden kann aber, dass es für alle TiO₂/DCA/Farbstoff-Interfaces einen Shift der HOMO-Level zu höheren Bindungsenergien gibt im Vergleich zu dichten Farbstoffschichten ohne DCA, welcher mit ungefähr 100 – 200 meV ähnlich groß ausfällt, wie die Shifts in den entsprechenden Austrittsarbeiten.

In Übereinstimmung mit *Schwanitz et al.* [264] kann hier in UPS-Experimenten ein Shift der Farbstoff-HOMOs in Abhängigkeit der TiO₂-Oberflächenkomposition beobachtet werden, welcher allerdings nicht vollkommen unabhängig von den Leitungsbandzuständen des Titandioxids erfolgt, die ebenfalls einer gleichgerichteten Verschiebung unterliegen. Inwiefern die Verschiebung der Farbstoffzustände mit denen der Halbleiter-Niveaus korreliert, kann anhand der fehlerbehafteten Daten leider nicht genauer abgeschätzt werden. Unter der Annahme, dass die optischen Bandlücken mit verschiedenen Farbstoffdichten weitestgehend unverändert bleibt (s.o.), muss für alle hier untersuchten TiO₂/Farbstoff-Systeme aber davon ausgegangen werden, dass sich die energetische Niveau-Änderung der Halbleiter- bzw. Farbstoffzustände nicht quantitativ in der Änderung der Leerlaufspannung V_{OC} und Injektionstriebkraft ΔG_{inj} manifestiert (vgl. *Abschnitt 2.4.2*).

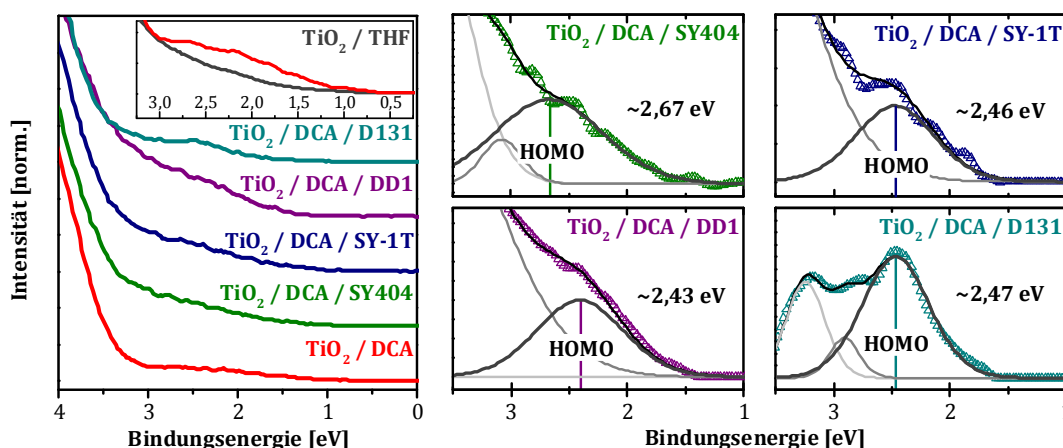


Abbildung 8.5: (links) UPS-Spektren der TiO₂-Bandlücken-Region der TiO₂/DCA/Farbstoff-Systeme und des TiO₂/DCA-Bezugsystems nach Anregung mit 21,22 eV (He I) mit Adsorbatbeiträgen. (rechts) Differenzspektren TiO₂/DCA/Farbstoff - TiO₂/DCA nach Normierung auf ein gemeinsames Valenzbandfeature mit Gauß-Fits zur Abschätzung der HOMO-Position.

Dies kann über den Vergleich der Injektionsdynamiken aus TA- und OPTP-Messungen an den Grenzflächen im Vakuum bestätigt werden. Die Messungen an den entsprechenden TiO₂/DCA/Farbstoff-Interfaces wurden exemplarisch für die Semi-Squaraine **SY404** und **SY-1T** durchgeführt. Zusätzlich wurden TA-Messungen mit einer dicht belegten **SY-1T**/TiO₂-Elektrode durchgeführt. Die DCA-Transienten sind bei Probe-Wellenlängen von 600 nm bzw. 800 nm mit jeweils hohen Kationenanteilen (vgl. Abschnitt 7.3.4 & 7.4.1) denen ohne DCA in *Abbildung 8.6(a & b)* gegenübergestellt. Hier sind für beide Farbstoffe keine Anzeichen einer signifikanten Änderung der Injektionsdynamiken in Abhängigkeit von der Farbstoffbelegung bzw. in der Gegenwart von ko-adsorbierten DCA zu erkennen. Die entsprechenden Transienten verlaufen in einem frühen Zeitfenster von etwa 5 ps nach Anregung nahezu deckungsgleich, wobei etwaige Abweichungen in den normierten Darstellungen einem unterschiedlichen Rauschverhältnis geschuldet sind. Die Tatsache, dass sich die Injektionsdynamik für die Oberflächen mit ko-adsorbierten DCA im Vergleich zu den lang-gespülten quasi gar nicht unterscheidet, ist wenig überraschend, zeigen sie doch vergleichbare Farbstoffbelegungen und sehr ähnliche Austrittsarbeiten und damit in der Konsequenz sehr ähnliche Bandanpassungen mit vergleichbarer Injektions-Triebkraft. Aber auch die dicht-belegte Elektrode offenbart keine signifikanten Abweichungen des Injektionsverhaltens in Abhängigkeit der Farbstoffdichte, so dass geschlussfolgert werden muss, dass weder die Farbstoffdichte, noch Oberflächen-gebundenes DCA einen signifikanten Einfluss auf die Injektionsdynamik der elektronisch stark gekoppelten Semi-Squaraine hat. Dies kann einerseits mit einer nur minimal beeinflussten Bandanpassung durch eine doch relativ starke Veränderung der Oberflächenkomposition erklärt werden, in dem Sinne, dass sich die Injektionstriebkraft ΔG_{inj} nur wenig ändert. Andererseits mag die starke elektronische Kopplung zum TiO₂ so dominant sein (vgl. Abschnitt 7.4.4), dass eine mögliche Veränderung in der Bandanpassung einen nur minimalen Effekt bzgl. der Injektionszeiten zeigt.

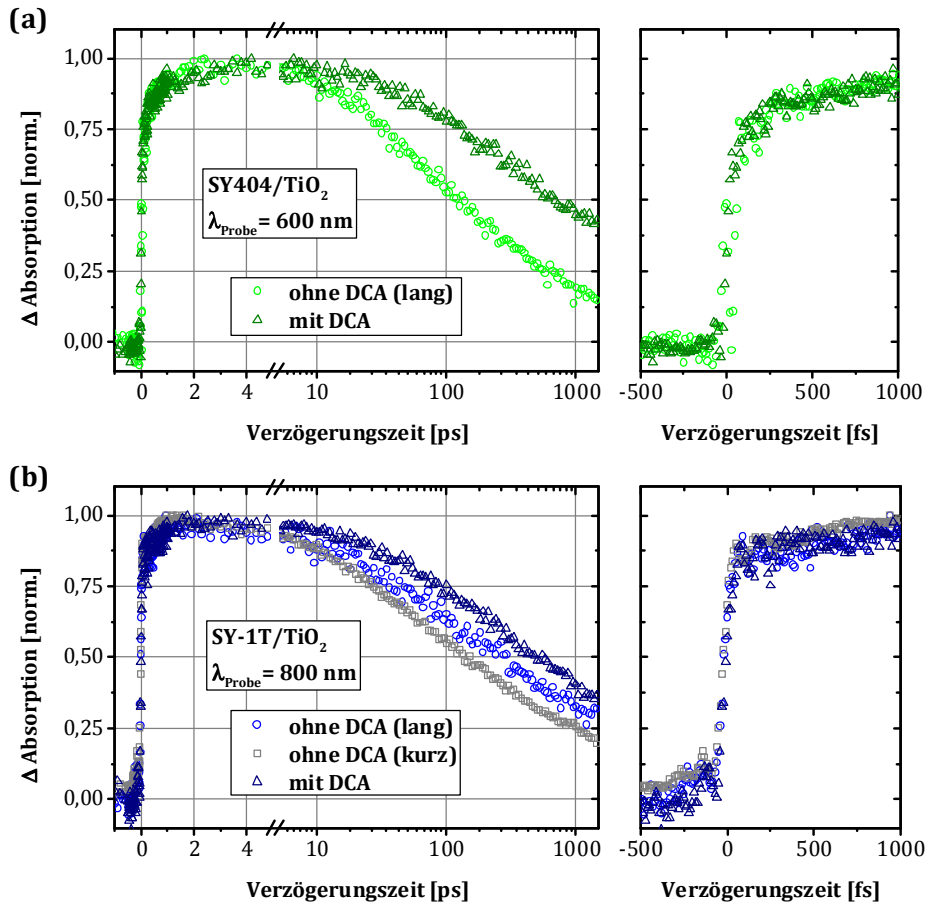


Abbildung 8.6: Transienten aus fs-TA-Messungen von (a) **SY404** und (b) **SY-1T** bei Probe-Wellenlängen von 600 nm bzw. 800 nm mit jeweils hohen Kationenanteilen bei unterschiedlichen TiO₂-Farbstoffbelegungen bzw. mit Ko-Adsorbat DCA nach Anregung bei 430 nm. Jeweils rechts sind die nahezu identischen Injektionsprozesse noch einmal vergrößert dargestellt.

Die Bestimmung der Injektionszeiten von TiO₂/DCA/**SY404** und TiO₂/DCA/**SY-1T** erfolgte über den Anstieg der Photoleitfähigkeit in OPTP-Transienten. In Abschnitt 7.4.3 wurde gezeigt, dass mit fs-TA und OPTP prinzipiell identische Injektionszeiten an vergleichbaren Proben detektiert werden können. Der Aufbau der Photoleitfähigkeit mit DCA als Ko-Adsorbat ist in Abbildung 8.7(a – b) mit den ermittelten Injektionszeiten dargestellt. In Abbildung 8.7(c) werden die Dynamiken mit und ohne DCA vergleichend gegenübergestellt. Ebenso, wie in den TA-Experimenten, ergeben sich aus den OPTP-Messungen im Rahmen der Messgenauigkeit nur minimale Änderungen in den Injektionszeiten mit ko-adsorbierten DCA. Für **SY404** wird wiederum eine ultraschnelle Injektionszeit von unter 100 fs ermittelt, wobei eine genauere Angabe aufgrund der limitierten Zeitauflösung nicht gemacht werden kann. Im Inset von Abbildung 8.7(c) fallen die Anpassungen für **SY404** (grün) und für **SY404** + DCA (dunkelgrün, gestrichelt) zusammen. Für **SY-1T** + DCA (dunkelblau, gestrichelt) wird mit etwa 200 fs eine minimal schnellere Injektionszeit festgestellt, als für pures **SY-1T** (blau), welche zu etwa 225 fs bestimmt wurde (vgl. Abschnitt 7.4.3). Diese leichte

Injektionsbeschleunigung in Nachbarschaft von DCA kann hierbei im Zusammenhang mit der homogenen Farbstoffankopplung gesehen werden (s.o.), welche hauptsächlich stark gekoppelte Farbstoffmoleküle beinhaltet, die potenziell effizienter injizieren können. Die nicht optimal gekoppelten Semi-Squaraine, die potenziell eine langsamere Injektion zeigen, leisten hier einen reduzierten Beitrag, so dass dies insgesamt wie eine beschleunigte Injektion erscheint.

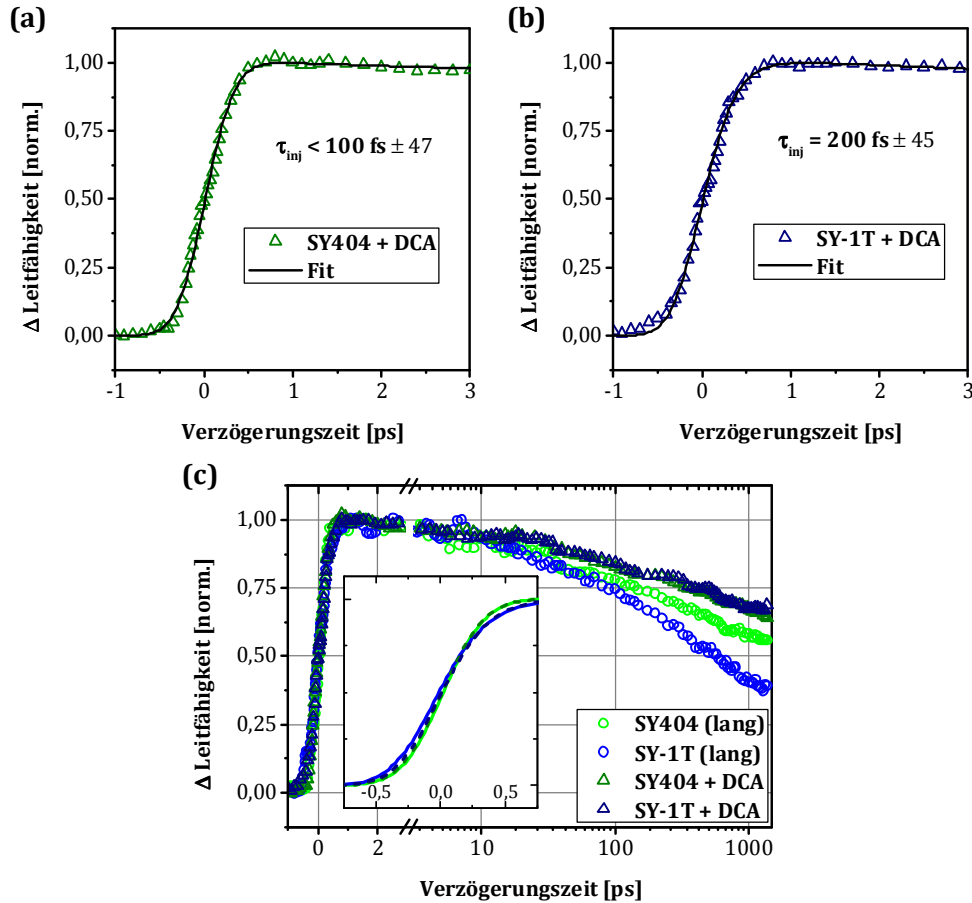


Abbildung 8.7: Aufbau der Photoleitfähigkeit aus OPTP-Experimenten in Gegenwart von Ko-Adsorbat DCA für (a) **SY404** und (b) **SY-1T** nach Anregung bei 490 nm in normierter Darstellung mit monoexponentieller Anpassung in einem frühen Zeitfenster. (c) Vergleich von Injektions- und Rekombinationsdynamik von **SY404** und **SY-1T** mit und ohne DCA. Das Inset zeigt die nahezu identischen Injektionsdynamiken der vier Oberflächen Variationen.

Ganz anders als für die wenig beeinflusste Elektroneninjektion verhält es sich mit der frühen Rekombination zwischen Kation und injiziertem Elektron im Vakuum, da für sie sehr wohl eine Abhängigkeit der Dynamik von der Oberflächenkomposition sichtbar wird, welche sowohl in TA- als auch in OPTP-Messungen beobachtet werden kann. Dabei kann festgestellt werden, dass sich die Rekombination in einem frühen Zeitfenster bis 1,5 ns nach Anregung in Anwesenheit von DCA zwischen den Absorbermolekülen deutlich verlangsamt, wie in *Abbildung 8.6(a & b)* und in *Abbildung 8.7(c)* zu erkennen ist. Für TiO₂/**SY-1T** mit dichter Farbstoffbelegung nach kurzem Spülen (graue Quadrate) ist außerdem eine noch schnellere frühe Rekombination zu erkennen. Daraus kann gefolgert werden, dass der Effekt der

Rekombinationsverlangsamung nicht direkt mit den ko-adsorbierten DCA-Molekülen zusammenhängt, sondern vielmehr in einer reduzierten Farbstoffdichte besteht. So wird die Rekombination in Übereinstimmung mit der Absorption in *Abbildung 8.3* mit abnehmender Farbstoffbelegung verlangsamt, im Sinne verminderter Rekombinations-Wechselwirkungen- bzw. Zentren. Etwaige Abweichungen zwischen den Rekombinationsdynamiken aus der TA gegenüber der OPTP sind hier neben anderen spektral erfassten Spezies in der TA in geringfügig variierenden Farbstoffbelegungen der untersuchten Elektroden zu suchen, abgesehen von den nicht ganz identischen experimentellen Bedingungen (*vgl. Abschnitt 5.2*).

Zusammenfassend kann an diesem Punkt festgehalten werden, dass DCA keinen Einfluss auf eine denkbare Aggregation der hier untersuchten Semi-Squaraine hat, welche auch auf der TiO₂-Oberfläche überwiegend als monomer-vorliegend angenommen werden können. Dabei führt die Konkurrenz mit DCA um geeignete Bindungsplätze auf der TiO₂-Oberfläche zu einer Reduzierung der Farbstoffbelegung, mit vorzugsweise stark gekoppelten Farbstoffmolekülen. Die elektronischen Wechselwirkungen zwischen TiO₂-Oberfläche und Farbstoffmolekülen werden durch geänderten Oberflächenzusammensetzungen für die hier untersuchten, stark gekoppelten Systeme nur geringfügig beeinflusst, was die exemplarisch auf ihre Dynamik hin untersuchten Semi-Squaraine **SY404** und **SY-1T** anhand einer nahezu unveränderten Elektroneninjektion belegen. Dem hingegen reagiert die Rekombination empfindlich auf ko-adsorbiertes DCA bzw. eine veränderte Farbstoffbelegung.

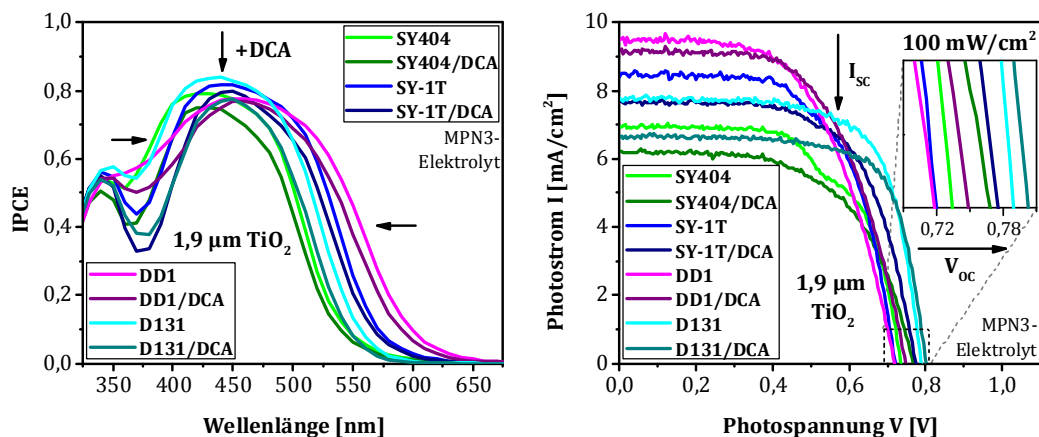


Abbildung 8.8: IPCE-Kurven (links) und I-U-Kennlinien (rechts) von DSCs aller Farbstoffe mit und ohne DCA mit 1,9 µm dünnem TiO₂-Film auf Blockschicht (*vgl. Abschnitt 2.4.1*) unter AM 1,5 G-Bedingungen. Es kam der Iodid/Triiodid-basierte „MPN3“-Elektrolyt mit Methoxypropionitril als Träger zum Einsatz (siehe Anhang 11.6).

Wie bereits weiter oben angesprochen, wird im Allgemeinen beim Einsatz von DCA in Farbstoffsolarzellen ein geändertes Strom-Spannungs-Verhalten in Form einer Zunahme der Leerlaufspannung V_{oc} und einer Abnahme des Kurzschlussstromes I_{sc} für höhere DCA-Beimengungen beobachtet. [284] Der verminderte Kurzschlussstrom ist dabei eine direkte Konsequenz der reduzierten Farbstoffbelegung und korreliert mit den gleichzeitig reduzierten IPCEs, die im Wesentlichen die Absorptionseigenschaften der gefärbten Photoelektroden repräsentieren (*vgl.*

Abschnitt 2.2). Die IPCE-Kurven aller Farbstoffe auf 1,9 μm dünnen TiO₂-Photoelektroden mit und ohne ko-adsorbiertem DCA sind in *Abbildung 8.8 (links)* zusammengestellt. Der Aufbau der Zellen ist in *Abschnitt 6.4* detaillierter beschrieben – hier wurden nicht-transparente, platiniierte Gegenelektroden und ein Iodid/Triiodid-basierter Elektrolyt eingesetzt. Für alle im Rahmen dieser Studie untersuchten Interfaces ist eben dieser Zusammenhang in den IPCE-Kurven und den I-U-Kennlinien in *Abbildung 8.8 (rechts)* zu erkennen. Die Ursache für die Erhöhung der Leerlaufspannung mit ko-adsorbiertem DCA muss hier hauptsächlich verminderten Rekombinationsverlusten zugeordnet werden in Übereinstimmung mit einer verlangsamten Rekombinationsdynamik. [279] Neben der Rekombination von injizierten Elektronen mit den Farbstoffkationen spielt hier allerdings die Rekombination mit dem Redoxelektrolyten eine entscheidende Rolle (*vgl. Abschnitt 2.4.2*), welche durch die Dynamikmessungen am der Grenzfläche im Vakuum nicht berücksichtigt wird. Aufgrund des vergleichbaren Verhaltens für alle Semi-Squaraine und der Indol-Referenz ist es als sehr wahrscheinlich einzuschätzen, dass die Ergebnisse aus den an **SY404** und **SY-1T** exemplarisch durchgeführten Dynamikstudien repräsentativ für die frühen Rekombinationen aller hier untersuchten TiO₂/Farbstoff-Systeme sind. Was die Elektroneninjektion angeht, kann zumindest auch für das identisch gekoppelte **DD1** ein von der chemischen Nachbarschaft unbeeindrucktes Verhalten erwartet werden. Somit wirkt DCA mutmaßlich auf elektronisch stark gekoppelte Systeme, wie sie hier vorliegen, hauptsächlich retardierend auf die Rekombinationsdynamik, sofern keine Aggregatbrechende Wirkung beobachtet werden kann, und beeinflusst die Bandanpassung zwischen Farbstoff und Halbleiter nur untergeordnet.

8.1.1 Zellbedingungen vs. Vakuum

Um die zwischen Zellbedingungen und Vakuumexperimenten vermeintlich klaffende Lücke zu schließen, wurde stellvertretend für die Semi-Squaraine eine Serie von transparenten Zellen mit **SY-1T** als Absorber gefertigt nach dem Vorbild der vollständigen, funktionstüchtigen DSCs (*vgl. Abschnitt 6.4*). Das Hauptaugenmerk wurde dabei darauf gelegt, inwieweit sich Injektions- und Rekombinationsdynamik an der Farbstoff/TiO₂-Grenzfläche in Gegenwart von Methoxypropionitril (MPN) als Lösungsmittel und Elektrolyt-Träger und somit Hauptbestandteil des „MPN3“-Elektrolyts (*siehe Anhang 11.6*) im Vergleich zu den Messungen unter Vakuumbedingungen ändern. Um *Durrant et al.* gibt es seit jeher eine lebhafte Diskussion darüber, inwieweit die unter Vakuumbedingungen beobachtete ultraschnellen Injektionsdynamiken und raschen Rekombinationen der reinen Farbstoff/TiO₂-Grenzflächen repräsentativ für die tatsächlichen Dynamiken unter Zellbedingungen sind. [94][95] Interessant ist in diesem Zusammenhang auch, ob sich die im vorigen Abschnitt geschlussfolgerte hauptsächlich Rekombinationsretardierende Wirkung von DCA auch in Zellen wieder finden lässt.

Um diesen Sachverhalt nachzugehen, wurden *fs*-TA- und PIA-Experimente an den transparenten Zellen ohne Iodid/Triiodid Redox-Paar durchgeführt, welches in diesem Spektralbereich selbst eine starke Absorption zeigt. Komplementäre OOTP-Experimente konnten aufgrund einer mangelnden THz-Transparenz leider nicht durchgeführt werden. In *Abbildung 8.9* sind die Absorptionsspektren der verwendeten

Zellen ohne Reflexionskorrektur, die hier nicht sinnvoll durchgeführt werden konnte, gezeigt (vgl. Abschnitt 5.1). Das Absorptionsverhalten folgt prinzipiell dem der gefärbten Photoelektroden, auch was die Belegungsdichte mit ko-adsorbierten DCA angeht (vgl. Abbildung 8.3). Die Löslichkeit der Farbstoffmoleküle in MPN ist als mäßig einzuschätzen, obwohl ein gewisses Herauslösen von nur schwach gebundenen Molekülen nicht ausgeschlossen werden kann. Die leicht angedeutete Schulter um 425 nm könnte mit gelösten **SY-1T**-Molekülen in Verbindung stehen, dennoch kann das Gros der Absorber als Oberflächen-gebunden angenommen werden. Eine Abschätzung gelöst vorliegender DCA-Moleküle war nicht möglich, aber auch hier ist ein Gleichgewicht zugunsten gebundener Ko-Adsorbate wahrscheinlich.

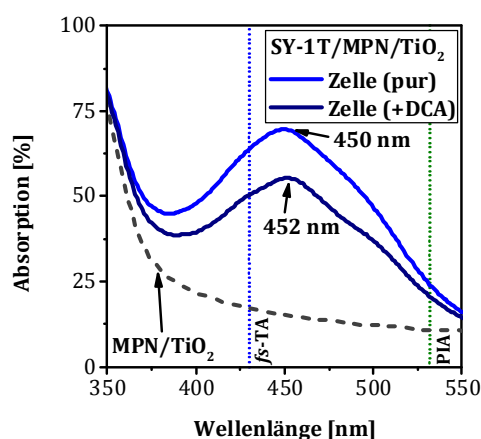


Abbildung 8.9: Absorptionsspektren der herangezogenen transparenten **SY-1T**-Zellen ohne Reflexionskorrektur mit und ohne DCA als Ko-Adsorbat. Die grau-gestrichelte Linie zeigt das Absorptionsverhalten einer ungefärbten Referenz-Zelle. Die senkrechten, gepunkteten Linien markieren die Adressierung durch fs-TA und PIA.

In Abbildung 8.10(a) sind die Transienten vom **SY-1T**/TiO₂-Interface im Vakuum und in den MPN-gefüllten transparenten Zellen aus fs-TA-Messungen bei einer Probe-Wellenlänge von 800 nm gegenübergestellt, die einen hohen Kationenanteil repräsentieren (vgl. Kapitel 7). Während sich die Injektionsdynamik in den sehr unterschiedlichen chemischen Umgebungen quasi gar nicht unterscheidet, fällt der Effekt auf die Rekombination immens aus. Nach dem Erreichen des Absorptionsmaximums nach einigen Pikosekunden bleibt das Signal der transparenten Zellen im zugänglichen 1,5 ns-Fenster nahezu konstant, so dass keine Rekombinationsdynamik und somit kein Unterschied mit und ohne DCA sichtbar wird. Die Rekombinationszeiten in den Zellen unterscheiden sich damit deutlich von denen im Vakuum. Bei diesen Messungen mit einer stark verlangsamten Rekombinationsdynamik im Vergleich zum Vakuum wird innerhalb des TA-Repetitionsfensters von etwa 6,7 μ s keine vollständige Relaxation des **SY-1T**/MPN/TiO₂-Systems erreicht, so dass von einer gewissen Ladungsakkumulation innerhalb kürzester Zeit ausgegangen werden muss. Die Transienten aus den entsprechenden PIA-Experimenten in Abbildung 8.10(b) ergeben hier lediglich einen Signalabfall auf etwa 75% der Maximalamplitude, wobei sich die Anregungsbedingungen zwischen den beiden Methoden unterscheiden und die Ergebnisse daher nicht direkt übertragbar sind (vgl. Kapitel 5). So zeigen auch die PIA-

Experimente im Vakuum am Interface eine Restamplitude von etwa 25%, wohingegen sich in der TA unter UHV-Bedingungen keinerlei Anzeichen für eine mögliche Aufladung des Interfaces zeigten. Hierzu wurden Anregungsdichte und Repetitionsrate innerhalb eines kleinen Bereiches ohne Befund variiert. Anders verhielt es sich bei den TA-Messungen an den transparenten Zellen. Hier wurde vor dem Signalanstieg durch den (erneuten) Pump-Puls ein geringes Offset in der Baseline festgestellt, welches ein Indiz für eine gewisse Ladungsakkumulation ist. Die Beeinflussung der Injektionsdynamik kann hierbei als gering eingeschätzt werden, da die Injektionszustände nicht unbedingt den Zuständen entsprechen, in denen es zu einem Ladungsstau kommt. Von einer beschleunigten Rekombination kann allerdings aufgrund von Ladungsrepulsion zwischen den injizierten Elektronen ausgegangen werden. Die Rekombination konnte aber durch das limitierte Zeitfenster besser in PIA-Experimenten ohne Aufladungsproblematik verfolgt werden, sodass die Rekombinations-Beeinflussung in TA-Experimenten hier eine vernachlässigbare Rolle spielt.

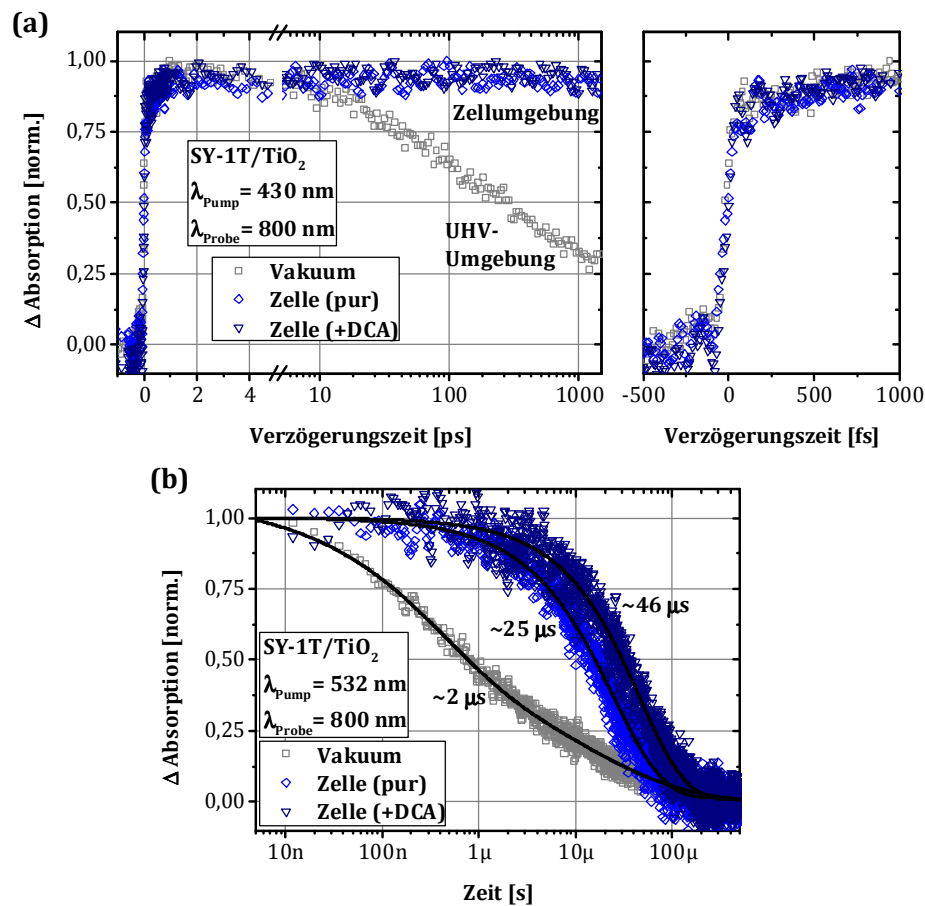


Abbildung 8.10: Transienten von SY-1T/TiO₂ in Vakuumumgebung und in Zellumgebung mit und ohne DCA als Ko-Adsorbat bei einer Probe-Wellenlänge von 800 nm. (a) Aus fs-TA-Messungen nach Anregung bei 430 nm für die Injektion und frühe Rekombination. Rechts sind die Injektionsdynamiken noch einmal vergrößert dargestellt. (b) Aus PIA-Experimenten nach Anregung bei 532 nm für die vollständige Rekombinationsdynamik mit grober monoexponentieller Abschätzung der Rekombinationszeiten.

Die nahezu identischen Injektionsverläufe in einer stark geänderten chemischen Umgebung, die sich deutlich von den vorherigen Erfahrungen von *Bartelt et al.* unterscheiden, [287] bestärken die Schlussfolgerung einer ausgeprägten elektronischen Semi-Squarain/TiO₂-Kopplung als dominierenden Faktor für die Elektroneninjektion. Auch unter diesen Bedingungen gibt es anhand der Injektionsdynamik keine signifikanten Anzeichen für eine etwaige Veränderung der Bandanpassung zwischen Farbstoff-LUMO und den Leitungsbandzuständen des TiO₂, wie es bereits in *Abschnitt 8.1* diskutiert wurde.

Wie bereits weiter oben in diesem Abschnitt erwähnt, wurde das Rekombinationsverhalten über PIA-Experimente zugänglich, welche in *Abbildung 8.10(b)* zusammengestellt sind. In Übereinstimmung mit den TA-Transienten ergibt sich in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung ein deutlicher Unterschied der Rekombinationsdynamik, welche im Vakuum sehr viel schneller erfolgt. Die Abschätzung der Rekombinationszeiten τ_{rek} aus den PIA-Experimenten erfolgte gemäß *Gleichung (63)* mit einer gestreckten, monoexponentiellen Anpassung des Zerfalls:

$$\Delta A_t = A_0 \times e^{-\left(\frac{t}{\tau_{rek}}\right)^\beta} \quad (63)$$

Hierin ist β ein Streckungsfaktor, durch dessen Einführung sich das inhomogene Abklingverhalten, welches sich aus verschiedensten Rekombinationspfaden zusammensetzt, mit einem Minimum an Parametern einfach beschreiben lässt. [125] β kann hier als ein Maß für die Homogenität angesehen werden. Für $\beta = 1$ würde der Abklingprozess des Farbstoffkations einem monoexponentiellen Zerfall folgen. In Vakuum ergibt sich für die **SY-1T**/TiO₂-Grenzfläche eine Rekombinationszeit von etwa 2 μ s, während die globale Rekombination unter Zellbedingungen in Gegenwart von MPN mit etwa 25 μ s ungefähr um eine Größenordnung langsamer erfolgt. Trotz dieses immensen Unterschiedes in der Rekombinationsdynamik in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung wird auch unter Zellbedingungen immer noch der retardierende Einfluss von DCA offensichtlich, welcher im frühen Rekombinationsfenster mit der TA nicht mehr zugänglich ist. Mit einer Rekombinationszeit von etwa 46 μ s wird die Rekombination in der Nachbarschaft von DCA nochmals etwa um den Faktor 2 verlangsamt, so dass die angenommene Wirkungsweise in DSCs mit den stark-gekoppelten Semi-Squarainen als Absorber auch in Abwesenheit eines Redox-Elektrolyten bestätigt werden kann. Inwieweit sich eine durch DCA veränderte Farbstoffbelegung auf diese langsamen Rekombinationsprozesse auswirkt, bleibt in Analogie zu den TA-Experimenten am **SY-1T**/TiO₂-Interface im UHV unklar (*vgl. Abschnitt 8.1*).

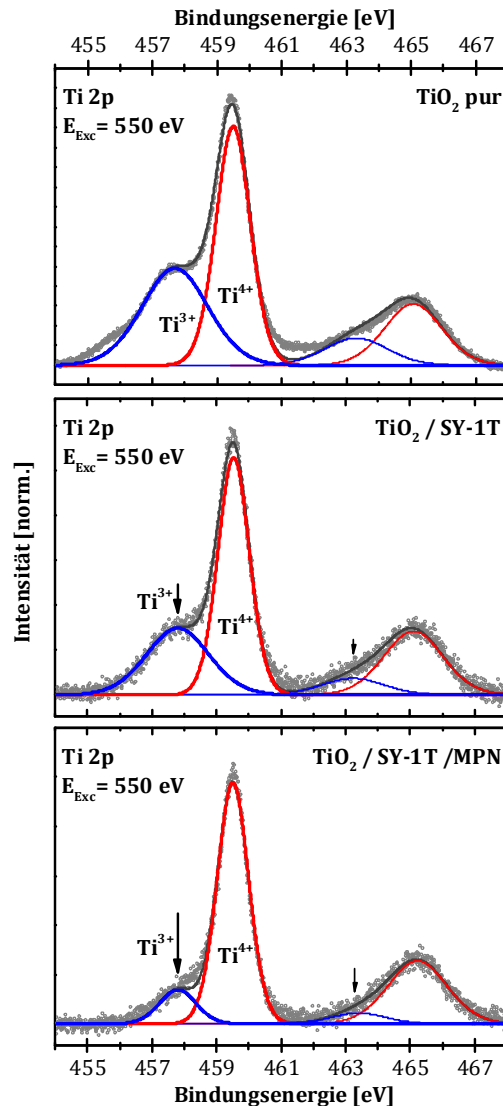


Abbildung 8.11: Untergrund-korrigierte Synchrotron-Messungen des Titan-(Ti 2p)-Signals mit Voigt-Fits für die Ti³⁺- und Ti⁴⁺-Anteile in normierter Darstellung. Die Messungen erfolgten oberflächen-empfindlich bei einer Anregungsenergie von 550 eV in der SoLiAS. Oben: Pure, unbelegter TiO₂-Film nach heißem Einschleusen. Mittig: TiO₂-Film nach in situ Sensibilisierung mit SY-1T. Unten: Zusätzliche in situ Belegung durch MPN mit reduziertem Ti³⁺-Anteil.

Mesoporöse TiO₂-Filme besitzen eine hohe Fehlstellendichte unterhalb des LBMs, welche hauptsächlich oberflächen-nahen Ti³⁺-Zuständen verursacht durch Sauerstoffvakanz zugeordnet werden können (vgl. Abschnitt 6.1.1). Das Auffüllen dieser Zustände spielt eine wichtige Rolle bei der Grenzflächenrekombination. [288] Die stark verlangsamte Rekombination in Gegenwart von MPN an der Farbstoff/TiO₂-Grenzfläche kann hierbei einer Absättigung von Oberflächenfehlstellen durch vielzählige Lösungsmittelmoleküle zugeschrieben werden. Dabei verläuft die Rekombination, welche im stromlosen Zustand im Wesentlichen unabhängig ist von der Zusammensetzung des Redox-Elektrolyten, langsamer, wenn sie über räumlich und energetisch tieferliegenden Fehlstellen erfolgen muss. [289][290] Die Absättigung

dieser Ti³⁺-Rekombinationszentren durch Adsorbate kann durch Oberflächenempfindliche Synchrotron-Messungen anhand des Ti 2p-Signals bei einer Anregungsenergie von 550 eV bestätigt werden. Details zur Methode, *SoLiAS-Endstation* und Präparation sind dem *Abschnitt 5.4* zu entnehmen. Das Ti 2p-Dublett besteht aus der Ti 2p_{3/2} ($E_{\text{Bind}} = 459,5 \text{ eV}$) und der Ti 2p_{1/2} ($E_{\text{Bind}} = 465,2 \text{ eV}$) Emission aufgrund der unterschiedlichen Spin-Bahn-Kopplung. [263] Die mittels *Shirley-Background* korrigierten und über *Voigt*-Profile angepassten Ti 2p-Emissionen sind in *Abbildung 8.11* dargestellt. Die Schulter bei reduzierter Bindungsenergie des Ti⁴⁺-Haupt-Peaks wird dabei Ti³⁺-Oberflächenzuständen zugeordnet, welche um etwa 1,6 eV verschoben ist. [264][291] Die PES-Spektren wurden auf das Ti 2p-Maximum normiert, um eine etwaige Dämpfung der Signale durch die Adsorbate zu eliminieren. Für den heiß-eingeschleusten, unbelegten TiO₂-Film (oben) ist ein hoher Ti³⁺-Anteil sichtbar, der durch kovalent angebondenen **SY-1T**-Farbstoff nach *in situ* Sensibilisierung (mittig) signifikant reduziert wird. Dies zeigt, dass die Semi-Squaraine zumindest teilweise über die ungesättigten TiO₂-Bindungsplätze ankern (*vgl. Abschnitt 7.3.1*). Die geschätzte Ti³⁺-Abnahme um etwa ein Drittel belegt wiederum, dass noch Bindungsplätze zwischen den Farbstoffmolekülen frei sind, an welche MPN binden kann. Dies wird durch die nochmals deutliche Reduzierung dieser Oberflächenfehlstellen in Gegenwart von überschüssigen MPN bestätigt, womit die Rekombinations-retardierende Wirkungsweise von MPN in *Abbildung 8.10* belegt wird.

8.2 Ko-Sensibilisierung innerhalb einer binären Farbstoffmischung

Für den effizienten Einsatz in Farbstoffsolarzellen sollte ein idealer Farbstoff eine hohe Extinktion über einen breiten Spektralbereich aufweisen, der das Gros des Sonnenspektrums abdeckt. Nach Photoanregung sollte er effizient Elektronen injizieren und durch den Elektrolyten regeneriert werden können, um für einen erneuten Injektionszyklus bereitzustehen. Dabei liegt es in der Natur der Dinge, dass bei der möglichst wirtschaftlichen Entwicklung geeigneter Farbstoffe Kompromisse eingegangen werden müssen und neben einer gewissen photochemischen Inertheit als Grundvoraussetzung für eine lange Lebensdauer, nicht alle Kriterien gleichzeitig von *einem* Absorbermolekül erfüllt werden können. So besitzen die zumeist empfindlichen metall-organischen Farbstoffe mit breiten Absorptionsbanden lediglich geringe Extinktionskoeffizienten oder absorbiert an die Halbleiteroberfläche unvorteilhafte elektronische Eigenschaften. Letztere können dann ohne den Einsatz zusätzlicher Additive und Ko-Adsorbate zu limitierten Injektions- oder Regenerationsraten führen (*vgl. Kapitel 2*). Die daraus resultierenden dickeren Absorberstrukturen bringen einen unwirtschaftlichen, erhöhten Materialeinsatz mit sich. [53] Für die nur schmal aber dafür sehr viel stärker absorbierenden rein organischen Farbstoffe mit ihren vergleichsweise einfach abstimmbaren Absorptionsbanden bietet es sich daher an, die komplementären Absorptionseigenschaften mehrerer Farbstoffe zu einem breiten Absorptionsband zu kombinieren. Durch diese sogenannte Ko-Sensibilisierung der Photoelektrode mit verschiedenen Farbstoffen können gesteigerte Zelleffizienzen erreicht werden, die über eine bloße Absorptionserweiterung hinausgehen, obgleich

die unterschiedlichen Farbstoffe um die limitierten Bindungsplätze auf der Halbleiteroberfläche konkurrieren und somit keine Addition der Einzelfarbstoffbelegungen erreicht werden kann. [54][55] Neben einer über den Spektralbereich gesteigerten IPCE können sowohl V_{OC} als auch I_{SC} von einer Farbstoffkombination profitieren.

In diesem Abschnitt werden anhand von stationären und zeitaufgelösten Messungen die Effekte einer Ko-Sensibilisierung auf die Farbstoff/Halbleiter-Grenzfläche näher untersucht und diese mit den Auswirkungen auf die Zelleffizienz in Verbindung gebracht. Dafür wurde eine binäre Farbstoffmischung zweier rein organischer Farbstoffe herangezogen, die aus dem Semi-Squarain **SY-1T** besteht, welches mit dem Squarain **SG1** zu einem praxisnahen, panchromatischen System mit hoher Effizienz kombiniert wurde.²¹ Im Mittelpunkt standen hier eventuelle Wechselwirkungen zwischen den beiden Absorbermolekülen, deren Molekülstrukturen in *Abbildung 8.12* gezeigt sind.

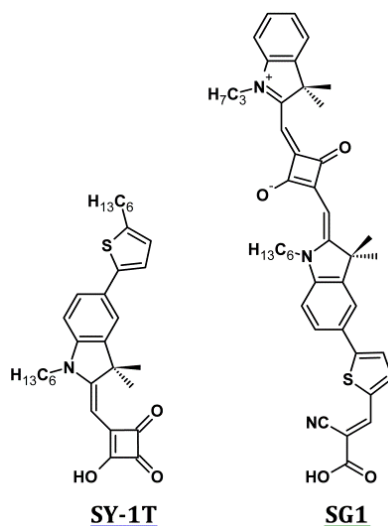


Abbildung 8.12: Strukturformeln der beiden in der Ko-Sensibilisierung eingesetzten Farbstoffmoleküle. Links: Der gelbe Semi-Squarain-Farbstoff **SY-1T** mit Acyloin-Anker; rechts: Der grüne Squarain-Farbstoff „Solar Green“ mit Carboxyl-Anker, welcher im Folgenden als **SG1** bezeichnet wird.

Um die Bindungsplatz-Konkurrenz auf der TiO₂-Oberfläche zu verringern, wurde dem Semi-Squarain **SY-1T**, welches sehr effektiv über seine Acyloin-Gruppe ankert und injiziert (vgl. Kapitel 7), mit **SG1** ($\Sigma = C_{43}H_{45}N_3O_4S$, $M = 700 \text{ g/mol}$) ein langgestrecktes Absorbermolekül zur Seite gestellt, welches mit seiner Carboxyl-Gruppe über eine klassische Ankereinheit verfügt und damit potenziell andere Bindungsstellen bevorzugt und selbst keine höheren Platzanforderungen stellt. Die intramolekulare Struktur des Squarains folgt dabei ebenfalls dem Donor- π -Akzeptor-Konzept, wobei die Cyanoacrylcarboxylsäure-Einheit hier den Akzeptorteil repräsentiert und somit ebenfalls ein zur Ankergruppe hin weisendes Dipolmoment

²¹ **SG1** wurde ebenso wie die Semi-Squarain-Serie von der AG Fuhrmann der SONY Deutschland GmbH (MSL, Stuttgart) synthetisiert und im Rahmen der Forschungs-Kollaboration bereitgestellt.

resultiert, welches in theoretischen Berechnungen in ACN-Umgebung zu $\mu = 12,79$ D bestimmt wurde (siehe Abschnitt 7.1 & Anhang 11.2).

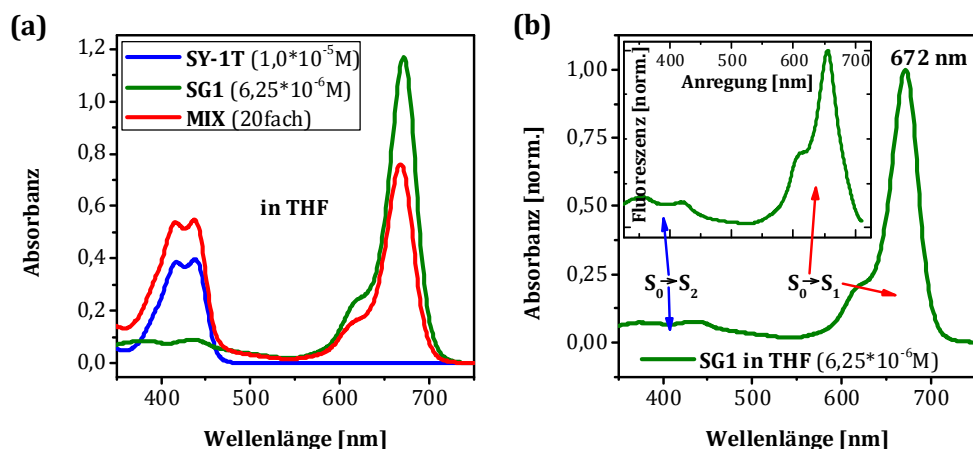


Abbildung 8.13: (a) Absorbanzspektren von **SY-1T** (blau), **SG1** (grün) und der binären Mischung, die im Folgenden mit „**MIX**“ (rot) benannt wird, in frischen THF-Lösungen bei 20facher Verdünnung. (b) Normiertes Absorbanzspektrum von **SG1** mit zugeordneten Absorptionsbanden und Anregungsspektrum (Inset) des Absorptionsmaximums um etwa 672 nm.

In *Abbildung 8.13(a)* sind die Absorptionseigenschaften von **SG1**, **SY-1T** und ihrer binären Mischung „**MIX**“ in THF bei einer 20fachen Verdünnung als Absorbanzspektren gegenübergestellt. Darin wird die überaus hohe Extinktion von **SG1** deutlich, welches hier trotz reduzierter Konzentration im Vergleich zu **SY-1T** eine mehr als doppelt so hohe Absorbanz am Absorptionsmaximum bei etwa 670 nm aufweist. Dabei wurden die Konzentrationen der Stammlösungen ($c_{\text{SY-1T}} = 0,2$ mM, $c_{\text{SG1}} = 0,125$ mM) für die Sensibilisierungen empirisch so gewählt, dass sich etwa gleich starke Absorptionsmaxima für die Ko-Sensibilisierung der TiO₂-Filme durch den **MIX** ergeben, wie in *Abbildung 8.16(b)* illustriert. Weitere Einzelheiten zu den Farbstofflösungen und der Präparation der TiO₂-Elektroden sind in *Kapitel 6* zu finden. Die Absorption der binären Mischung folgt dabei primär einer einfachen Überlagerung der beiden Einzelfarbstoffe, wobei die abweichenden Signalintensitäten wohl hauptsächlich auf gewisse Messungenauigkeiten beim Abwiegen der Farbstoffe und beim Verdünnen zurückzuführen sind. Die Hauptabsorptionsbanden der beiden Farbstoffe in Lösung sind klar voneinander separiert und einfach zuzuordnen. **SG1** zeigt hauptsächlich ein scharfes, unstrukturiertes Absorptionsmerkmal mit einer Schulter von reduzierter Intensität auf der „blauen“ Seite. Im Bereich der Absorptionsbande von **SY-1T** um 430 nm wird für pures **SG1** ein zweites sehr viel schwächeres Absorptionsmerkmal sichtbar, welches im **MIX** durch **SY-1T** überdeckt wird. Dieser Absorptionsbeitrag, welcher selbst keine eigene Fluoreszenz zeigt, kann einem $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang in einen elektronisch höher angeregten Zustand zugeschrieben werden. [141] Das Anregungsspektrum der verdünnten Lösung um das Absorptionsmaximum bei etwa 670 nm im Inset von *Abbildung 8.13(b)* folgt hier ziemlich genau dem Verlauf der Absorbanz, was die Anregung in einen höheren Zustand belegt (siehe Abschnitt 5.1). Dies wird auch durch fs-TA-Messungen von **SG1** in THF bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen bestätigt. Das zeitaufgelöste

Absorptionsverhalten in einem 100 ps-Zeitfenster nach Anregung bei 640 nm und 430 nm ist in *Abbildung 8.14* links bzw. mittig als 2D-Konturplot dargestellt, während rechts die ausgeschnittenen Spektren bei etwa 50 ps gezeigt sind. Die Messungen selbst erfolgten analog zu den in *Abschnitt 7.2.3* beschriebenen Experimenten. Grün kennzeichnet hier die Bereiche mit nur geringer photoinduzierter Absorptionsänderung, rot beschreibt eine verstärkte Absorption durch den angeregten Zustand, blau eine reduzierte Absorption durch ein Ausbleichen des Grundzustandes (engl. „ground state bleaching“, GSB). Die beiden Konturplots offenbaren trotz unterschiedlicher Adressierung eine quasi identische Dynamik mit einem breiten positiven Beitrag über den gezeigten Erfassungsbereich hinaus, welcher durch ein sehr viel stärkeres GSB durchschnitten wird.²² Die maximalen positiven und negativen Absorptionsänderung werden jeweils unverzüglich nach der Anregung erreicht und fallen dann kontinuierlich ab. Im Vergleich zu den Semi-Squarainen (vgl. *Abbildung 7.8*) kann in diesem 100ps-Zeitfenster bereits eine deutliche Desaktivierung der angeregten Spezies zusammen mit einem kurzlebigen Ausbleichen registriert werden, was weiter unten mit Aggregaten in Verbindung gebracht wird. Lediglich die Signalamplituden der ansonsten identischen Spektren sind erwartungsgemäß verschieden und korrelieren mit den Pump-Intensitäten und den Extinktionen bei den beiden Anregungsenergien. Prinzipiell wird hiermit belegt, dass **SG1** unabhängig von der Anregungswellenlänge im sub-Pikosekundenbereich denselben Angeregten (S_1) Zustand erreicht/durchläuft und damit auch abseits der Hauptabsorption potenziell Beiträge zum Zellstrom in DSCs leisten kann, was anhand der IPCE-Kurven in *Abbildung 8.20* bestätigt wird. Das Spektrum des angeregten Zustands konnte aufgrund des starken Ausbleichens nicht isoliert werden, allerdings kann das Absorptionsmaximum des breiten Signals in unmittelbarer Nachbarschaft der Hauptabsorptionsbande vermutet werden.

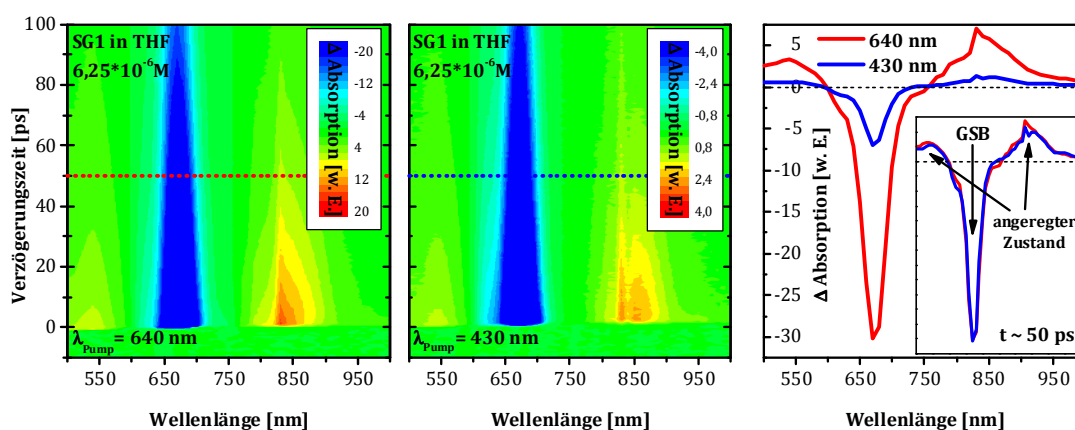


Abbildung 8.14: Transiente Absorptions-Spektren des Farbstoffes **SG1** in $6,25 \cdot 10^{-6}$ molarer THF-Lösung aus fs-TA-Messungen in versiegelten Küvetten. Jeweils links und mittig gezeigt als 2D-Konturplot bei Anregungswellenlängen von 640 nm (rot) bzw. 430 nm (blau). Rechts sind die zeitaufgelösten Spektren der angeregten Zustände als Profil-Schnitte bei ca. 50 ps dargestellt.

²² Etwaige Beiträge des Laser-Pumppulses um 640 nm im abgebildeten Spektralbereich können vernachlässigt werden, da diese messtechnisch isoliert wurden, wie in *Abschnitt 5.2* beschrieben wird.

Ein „Alterungs“-Prozess in Analogie zu der Semi-Squarain-Serie in *Abschnitt 7.2.4* konnte für **SG1** nicht beobachtet werden, sodass auf eine Abbildung der unveränderten Absorbanz- und Fluoreszenzspektren von über Tage gealterten, verdünnten Lösungen an dieser Stelle verzichtet wird. Wie die Indol-Referenz **D131** kann **SG1** als sehr stabil eingeschätzt werden. Dafür kann aber anhand einer Gegenüberstellung von Absorbanz- und Fluoreszenzspektren in *Abbildung 8.15(a & b)* bei unterschiedlicher Verdünnung eindeutig belegt werden, dass in Lösung eine Form von konzentrationsabhängiger Aggregation vorliegt. Der Zusammenschluss von Farbstoffmolekülen zu unterschiedlichen Aggregaten bei höheren Konzentrationen ist bei Squarainen ein häufig beobachtetes Phänomen. [247][292][293] Die starke Wechselwirkung zwischen den gepackten Chromophoren in Aggregaten führt zu einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Änderung der photophysikalischen Eigenschaften und damit zu einem geänderten Absorptions- und Fluoreszenzverhalten im Vergleich zur monomeren Spezies. [294] Die Form der Absorbanzsignale bleibt in den verschiedenen Verdünnungsgraden weitestgehend unverändert, wobei mit abnehmender Konzentration eine bathochrome Verschiebung des gesamten Spektrums beobachtet werden kann (*siehe Abbildung 8.15(a)*), welche bei keinem anderen Farbstoff innerhalb dieser Studie so deutlich beobachtet werden konnte. Dieser Effekt kann mit dem Aufbrechen eventueller H-Aggregate mit reduzierter Konzentration in Verbindung gebracht werden. Im Vergleich zur Absorbanz sind die Änderungen der $S_1 \rightarrow S_0$ -Fluoreszenzsignale bei einer Anregung von 610 nm deutlicher ausgeprägt, wie *Abbildung 8.15(b)* zu entnehmen ist: Neben einem globalen Shift der Fluoreszenzbande zu höheren Energien kann hier eine Umwandlung der Struktur mit relativen Änderungen von Fluoreszenzbeiträgen beobachtet werden. Außerdem korrelieren die Fluoreszenz-Intensitäten nicht mit der reduzierten Farbstoffkonzentration, sodass die Fluoreszenz mit stärkerer Verdünnung relativ zunimmt. Dies weist auf ein vermindertes sogenanntes *self-quenching* hin. Diese Selbstausschöpfung durch Reabsorption von Fluoreszenzlicht ist bei höherer Verdünnung weniger ausgeprägt und ist ein Indiz für Aggregatbrechung. Der relativ kleine *Stokes-Shift* von nur wenigen Nanometern deutet auf eine resonante Fluoreszenz hin, bei der kaum Schwingungsrelaxation stattfindet. Diese Eigenschaft kann insbesondere bei J-Aggregaten gefunden werden. [292] Besonders interessant ist der sprunghafte Anstieg der Fluoreszenz in hoher Verdünnung in Gegenwart von **SY-1T**, welcher bei einer Anregung bei 610 nm selbst keine eigene Emission zeigt. Die gesteigerte Fluoreszenz-Quantenausbeute kann hier einem erhöhten Anteil stärker leuchtender Monomere zugeschrieben werden. [295] Hier scheint **SY-1T** Aggregatbrechend auf **SG1** zu wirken, welcher Natur die Aggregate auch immer sein mögen. *Würthner et al.* beobachten das Vorliegen von Aggregatmischungen bei Squarainen, welche in Abhängigkeit von der Löslichkeit erst bei Konzentrationen im Bereich von unter $10^{-8} M$ quantitativ als Monomere vorliegen. [293] Es muss also davon ausgegangen werden, dass bei den hier eingesetzten Konzentrationen stets **SG1**-Aggregate in Lösung vorliegen, die sich in Abhängigkeit ihrer chemischen Umgebung zu anderen Aggregaten Umlagern oder zu Monomeren mit unterschiedlichen Anteilen lösen.

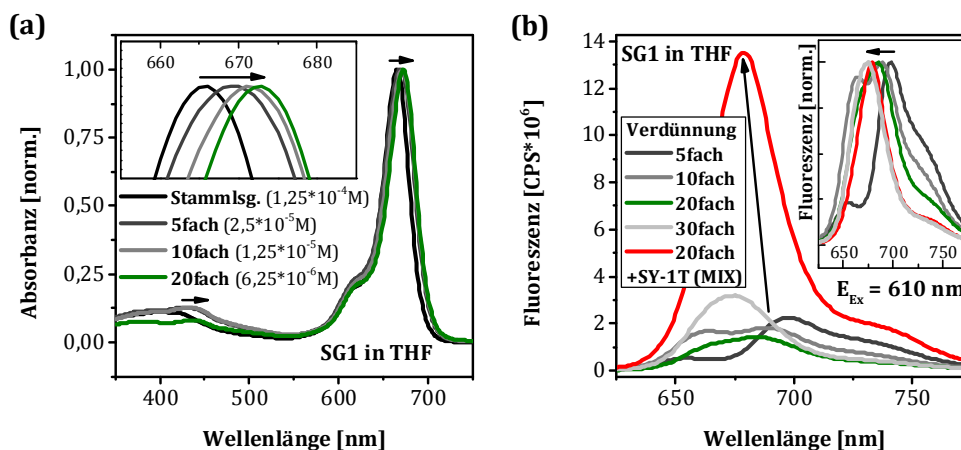


Abbildung 8.15: (a) Normierte Absorbanzspektren von **SG1** in THF bei verschiedenen Verdünnungsgraden mit konzentrationsabhängigen Shifts der Absorptionsbanden. (b) Konzentrationsabhängige Fluoreszenzspektren von **SG1** in THF mit Shifts der Emissionsbande (Anregung bei 610 nm).

So muss auch angenommen werden, dass bei der Sensibilisierung der mesoporösen TiO₂-Filme aus der vergleichsweise hoch-konzentrierten Stammlösung ($c_{\text{SG1}} = 0,125 \text{ mM}$) Aggregate an die Halbleiterfläche gebunden werden. Die normierten Absorbanzspektren von **SG1** in THF und auf der TiO₂-Elektrode sind in *Abbildung 8.16(a)* gegenübergestellt. Vergleicht man die Absorbanzen des Farbstoffes in THF mit dem Signal, welches sich nach Standardprozedur und kurzem Spülen auf dem Halbleiter ergibt, kann eine spektrale Verbreiterung sowie eine Blauverschiebung der Hauptabsorptionsbande auf TiO₂ festgestellt werden, welche hauptsächlich der sehr viel stärker ausgeprägten „blauen“ Schulter zugeschrieben werden kann. Dabei kann dieses Signal sowohl von einer durch die Halbleiterkopplung geänderten vibronischen Feinstruktur eventuell im Zusammenhang mit einer Aggregatstrukturierung, als auch von einer verstärkten Absorption durch elektronisch koppelnde Monomere herrühren. Oftmals wird es im Zusammenhang mit der verstärkten Ausbildung von H-Aggregaten diskutiert. [50] Prinzipiell verhält sich **SG1** somit wie die Indol-Referenz **D131** (vgl. *Abschnitt 7.3.1*), welcher die gleiche Ankergruppe besitzt. Das quasi statische Absorptionsmaximum ist ein Indiz für unverändert vorliegende Aggregate, die durch die Halbleiterkopplung nur wenig beeinflusst werden.

Sehr auffällig ist die um ein Vielfaches stärkere Ausprägung der Absorptionsbande des elektronisch höheren Überganges in Lösung im Bereich zwischen 350 nm und 500 nm, welche auch einer hypsochromen Verschiebung unterliegt. Durch diesen enormen Anstieg des Signals ergibt sich für **SG1** auf der Halbleiteroberfläche ein sehr breites, ununterbrochenes Absorptionsspektrum über den gesamten Vis-Bereich, was durchaus wünschenswert für ein Absorbermolekül in DSCs ist. Die überproportionale Absorptionssteigerung durch die Betonung des elektronisch höheren Überganges kann einer ausgeprägten Molekül-Symmetrieänderung durch die Bindung an die TiO₂-Oberfläche geschuldet sein. [296] Als Folge des chemischen Ankerprozesses kann es zu einer Protonierung der chromophoren Quadratsäureeinheit im Zentrum des Squarains kommen oder zur Komplexbildung von Oberflächen-Ti-Ionen durch diese,

wobei eine starke Blauverschiebung und ein Verblässen im Vis-Bereich beobachtet wird. [295] So kann das Auftreten dieses Absorptionsmerkmals für Squaraine in der Umgebung der TiO₂-Oberfläche auf der energiereichen Seite der Hauptabsorptionsbande der entsprechenden Lösung als Zeichen einer starken Wechselwirkung mit dem Halbleiter verstanden werden. In der Konsequenz würde das für Oberflächen-koordinierte **SG1**-Moleküle bedeuten, dass diese auf der TiO₂-Oberfläche gelb erscheinen und nicht grün, wobei das Ausbleichen durch noch vorhandene Aggregate überdeckt würde. Diese vermeintliche komplette Wandlung der photophysikalischen Eigenschaften kann durch TA-Experimente allerdings nicht bestätigt werden, da das GSB auch bei energiereicher Adressierung beobachtet werden kann, wie in *Abbildung 8.17* dargestellt. Inwieweit die TiO₂-Oberfläche selbst Aggregat-brechend wirkt, lässt sich nur schwer abschätzen. Anzunehmen ist allerdings eine heterogene Mischbelegung der Halbleiteroberfläche, was auch durch die spektrale Verbreiterung deutlich wird.

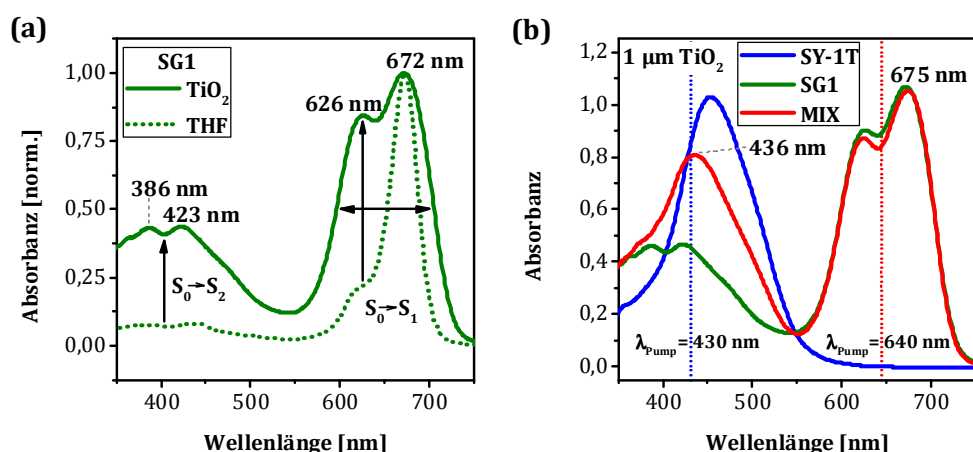


Abbildung 8.16: (a) Vergleich der Absorptionseigenschaften von **SG1** in Lösung ($6,25 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ THF) und adsorbiert an die TiO₂-Kolloid-Oberfläche nach Standardpräparation mit kurzem Spülen in normierter Darstellung. (b) Repräsentative Absorbanzspektren von **SY-1T**, **SG1** und **MIX** adsorbiert an $1 \mu\text{m}$ starke TiO₂-Elektroden, jeweils nach Standardprozedur und kurzem Spülen. Markiert sind die beiden Anregungswellenlängen aus TA-Experimenten.

In *Abbildung 8.16(b)* sind die absoluten Absorbanzspektren von **SY-1T**, **SG1** und **MIX** auf $1 \mu\text{m}$ starken TiO₂-Elektroden gegenübergestellt. Die Aggregat-brechende Wirkung von **SY-1T** in Lösung kann anhand dieses Vergleiches nicht bestätigt werden, da die Absorbanz der binären Mischung im gesamten Spektralbereich prinzipiell einer additiven Überlagerung der beiden Einzelabsorbanzen folgt mit einer geringen Rotverschiebung des Absorptionsmaximums. Die Emissionsmessungen an der kossensibilisierten Elektrode blieben aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses und der Überlagerung mit dem Fluoreszenzsignal des Semi-Squarains leider ohne genauen Befund und sind hier nicht gezeigt. Während die Oberflächenbelegung durch **SG1** pur und im **MIX** nahezu unverändert erscheint durch die Dominanz von Aggregaten, wird für **SY-1T** eine deutliche Reduzierung im Vergleich zur Einzelbelegung ersichtlich. Unter der Annahme, dass sich das Absorptionsverhalten von **SY-1T** in Nachbarschaft von konkurrierendem **SG1** wie unter verstärkter Ausdünnung durch intensiveres Spülen und mit DCA als Ko-

Adsorbat verhält (vgl. Abschnitt 8.1), kann etwa ein Farbstoffverhältnis von 5/2 (**SG1**/**SY-1T**) abgeschätzt werden. Der geringe **SY-1T**-Anteil kann neben der Konkurrenz zu **SG1** in einem Verstopfen der Poren der mesoporösen TiO₂-Strukturen begründet sein. Die Porosität der Halbleiterschichten aus unverdünnter Paste (vgl. Abschnitt 6.2.1) beträgt durchschnittlich 60%, woraus ein mittlerer Porendurchmesser von etwa 30 nm resultiert (siehe Anhang 11.1). Durch Aggregation der Farbstoffmoleküle bilden sich Molekülverbände aus, die in ihrer Größe vermutlich zu einer Verstopfung der Poren führen können, wodurch eine homogene Verteilung von **SY-1T** in den Halbleiterstrukturen verhindert wird. Für die hier eingesetzten dünnen TiO₂-Filme aus verdünnter Paste mit geringerer Porosität kann eine Verschärfung dieser Problematik als wahrscheinlich angenommen werden. So zeigt sich auf den poröseren 2 µm-Filmen, welche für die Dynamik-Messungen Verwendung fanden, auch ein etwas anderes Absorptionsverhalten, welches in Anhang 11.7 anhand zweier Grafiken illustriert ist. Hierin geht die Hauptabsorptionsbande von **SG1** in UV-Vis-Experimenten zwar in Sättigung, aber trotzdem ist im **MIX** eine deutliche Belegungsreduzierung des **SG1**-Anteils durch konkurrierendes und homogener verteiltes **SY-1T** zu verzeichnen. Trotz der Sättigung in den UV-Vis-Experimenten²³ sind diese durch **SG1** dick belegten 2 µm-Photoelektroden für den Laser noch transparent, wobei der **MIX** noch eine stärkere Transmission des WLC-Probes gestattet.

²³ Die Sättigung von **SG1** auf 2 µm TiO₂-Filmen in stationären UV-Vis-Messungen stellte den eigentlichen Grund dar, warum diese Messungen abweichend von anderen Experimenten auf nur 1 µm dünnen Filmen durchgeführt wurden. Während sich für alle anderen Farbstoffe lediglich eine Signalreduzierung nach Gleichung (47) ergab, zeigte sich hier im **MIX** ein geändertes Absorptionsverhalten, welches auf die geänderte Porosität in Verbindung mit den **SG1**-Aggregaten zurückgeführt wurde.

Des Weiteren wurde die Adsorptionskinetik anhand der Transparenzzunahme der Farbstofflösungen während der Sensibilisierung verfolgt. Auch hier wird in der binären Mischung eine langsamere und reduzierte Belegung der TiO₂-Filme beobachtet, als bei den entsprechenden Einzelbelegungen.

Zeichen für ein - zumindest teilweise - geändertes Vorliegen von **SG1** in Nachbarschaft von **SY-1T** ist, was in der Aggregat-brechenden Wirkung von **SY-1T** begründet liegt, wie bereits weiter oben für die Lösung angesprochen. Für die reine **SG1**-Elektrode ist das GSB bei einer Anregung von 640 nm sehr breit und folgt einer nur schwer zuzuordnenden Form, die womöglich einer intermolekularen Energiedissipation aufgrund von Aggregation und einem Ladungstransfer innerhalb der Aggregatstrukturen zugeordnet werden kann. Größere Aggregatdomänen machen eine Photonenabsorption mit einem gewissen Abstand zur **SG1**/TiO₂-Grenzfläche wahrscheinlich. Die Exzitonenbindung und der Exzitonentransport innerhalb der Aggregatdomänen von **SG1** unterbinden hier eine effiziente Injektion. [297] Die beiden separierten GSB-Banden können hier eventuell auf zwei verschiedene Photoisomere zurückgeführt werden, welche sich reversibel in den Aggregatdomänen ausbilden. [298] Dem gegenüber ähnelt das GSB im **MIX** mehr dem Absorptionsspektrum von **SG1**, was für eine effizientere Injektion spricht. Hier liegen aufgrund der Aggregatlösung durch **SY-1T** kleinere Aggregate (mehr Monomere) vor, so dass eine Anregung in direkter Nachbarschaft zur Grenzfläche wahrscheinlicher wird. Dass sich die Spektren von **SG1**/TiO₂ in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge unterscheiden, ist ein Indiz für eine unterschiedlich verlaufende Elektroneninjektion. Hier folgt das GSB bei einer Anregung von 430 nm eher der Absorption, so dass eine effizientere Injektion bei Adressierung der „blauen“ Absorptionsbande geschlussfolgert werden kann. Dies kann andererseits auch bedeuten, dass diese Absorptionsbande ihren Ursprung hauptsächlich in der monomeren Spezies von **SG1** hat und dass die „rote“ Hauptabsorptionsbande nach wie vor größten Teils von schlecht injizierenden Aggregaten herrührt. In diesem Zusammenhang wird auch eine Injektion aus T₁-Triplett-Zuständen diskutiert. [50] Möglich wäre auch eine grenzwertige Bandanpassung des **SG1**-LUMOs zum LBM des TiO₂ mit nur geringer Injektionstriebkraft. Eine energiereichere Adressierung könnte hier zu einem günstigeren Injektionszustand führen, welcher bei energiearmer Adressierung nicht erreicht wird. Wahrscheinlich scheint hier eine Injektion aus dem offensichtlich stark koppelnden S₂-Zustand. Wie dem auch sei, muss davon ausgegangen werden, dass auch aufgrund der Aggregations-Problematik nur ein reduzierter Anteil von angeregten **SG1** Molekülen Elektronen injiziert, was von den IPCE-Kurven in *Abbildung 8.20* bestätigt wird, auf welche weiter unten noch einmal eingegangen wird.

Da im Mittelpunkt der Untersuchungen der Semi-Squarain-Farbstoff **SY-1T** stand, und wie dessen Verhalten durch eine geänderte Nachbarschaft beeinflusst wird, wurden vorrangig TA- und OOTP-Experimente (*siehe Abschnitt 5.2*) bei einer Anregung in dessen Absorptionsbereich in Analogie zu vorher beschriebenen Versuchen durchgeführt (*vgl. Abschnitt 7.4 & 8.1*). Dabei wurde in TA-Messungen der vorwiegend kationischen Spur von **SY-1T** bei einer Probe-Wellenlänge von 800 nm gefolgt. Diese Wellenlänge liegt außerhalb der Grundzustandsabsorption von **SG1**, so dass dieser nur positive Absorptionen durch angeregte und kationische Zustände beisteuert, wie auch *Abbildung 8.17* zu entnehmen ist, wobei die genaue Signalzusammensetzung unbekannt ist. Aufgrund der Aggregations-Problematik konnte nur ein schnell abklingendes Ausbleichen und keine klare Kationen-Dynamik mit der TA identifiziert werden, dabei kann der Hauptanteil der kationischen Absorptionsbande prinzipiell auch außerhalb des zugänglichen Spektralbereiches liegen. PIA-Experimente (*siehe*

Abschnitt 5.3) wurden aus technischen Gründen nicht durchgeführt, nicht zuletzt aufgrund der ungünstigen Anregungswellenlänge von 532 nm, welche direkt das Tal zwischen den beiden Absorptionsbanden adressieren würde. Aufgrund des starken GSB wäre hier nur ein Bereich ab etwa 750 nm aufwärts nutzbar. Somit ist die spektrale Position des **SG1**-Kations unbekannt.

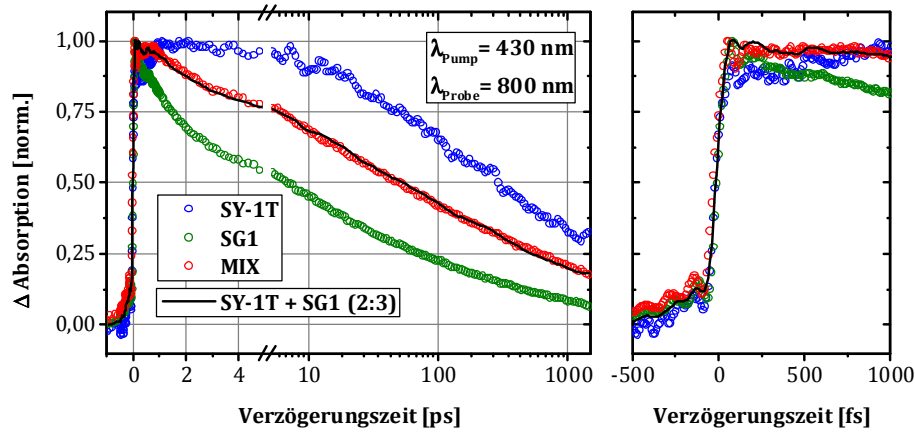


Abbildung 8.18: Transienten aus fs-TA-Messungen von **SY-1T**, **SG1** und **MIX** auf TiO₂ im Vakuum bei einer Probe-Wellenlänge von 800 nm nach Anregung bei 430 nm. Für **SY-1T** ist die Transiente aus langem Spülen eingezeichnet. Die Schwarze Linie wurde aus den Einzeldynamiken von **SY-1T** und **SG1** (2:3) konstruiert. Rechts sind die Injektionsdynamiken noch einmal vergrößert dargestellt.

Die Transienten der Einzelfarbstoffe und der binären Mischung auf TiO₂ aus TA-Messungen im Vakuum sind in *Abbildung 8.18* zusammengestellt. Die Absorption von **SG1** steigt mit der Zeitauflösung an, was einen hohen Anteil des angeregten Zustands belegt, welcher sich bei 800 nm auch in Lösung zeigte (*siehe Abbildung 8.14*). Dem Absorptionsmaximum, welches unterhalb von 500 fs durchlaufen wird, folgt ein rasches, monotones Abklingen ohne auffällige Merkmale, welches innerhalb des Zeitfenster von 1,5 ns fast die Grundlinie erreicht, was nur geringe Kationen-Anteile vermuten lässt. Damit unterscheidet sich die Signalzusammensetzung des Squarains bei dieser Wellenlänge deutlich von der des Semi-Squarains, für welches hier die Transiente einer gefärbten Elektrode nach starkem Spülen gewählt wurde (*vgl. Abbildung 8.6(b)*). Aus diesen beiden Transienten der Einzelfarbstoffe lässt sich die Mischdynamik des **MIX**es in einem Verhältnis von 2/3 (schwarze Linie) rekonstruieren, was mit den anderen **SY-1T**-Transienten mit variabler Farbstoffbelegung nicht möglich war.²⁴ Dies ist zum einen ein starkes Indiz dafür, dass es keine Wechselwirkungen in Form von Ladungs- bzw. Energietransfer zwischen den beiden injizierenden Spezies gibt, zum anderen legt es nahe, dass die Belegung durch **SY-1T** in der Mischung in etwa der entspricht, welche aus einer Einzelbelegung nach starken Spülen resultiert. Da sich die Injektionsdynamik von **SY-1T** weitestgehend unabhängig von der chemischen Umgebung zeigte, kann auch hier ein unveränderter

²⁴ Hierbei wird angenommen, dass sich die **SG1**-Beiträge bei 800 nm aufgrund der vorherrschenden Signale von Aggregaten und eines geringen kationischen Anteils nur unwesentlich ändern.

Injektionsprozess geschlussfolgert werden, welcher hier durch das Mischen mit **SG1** spektral überlagert wird.

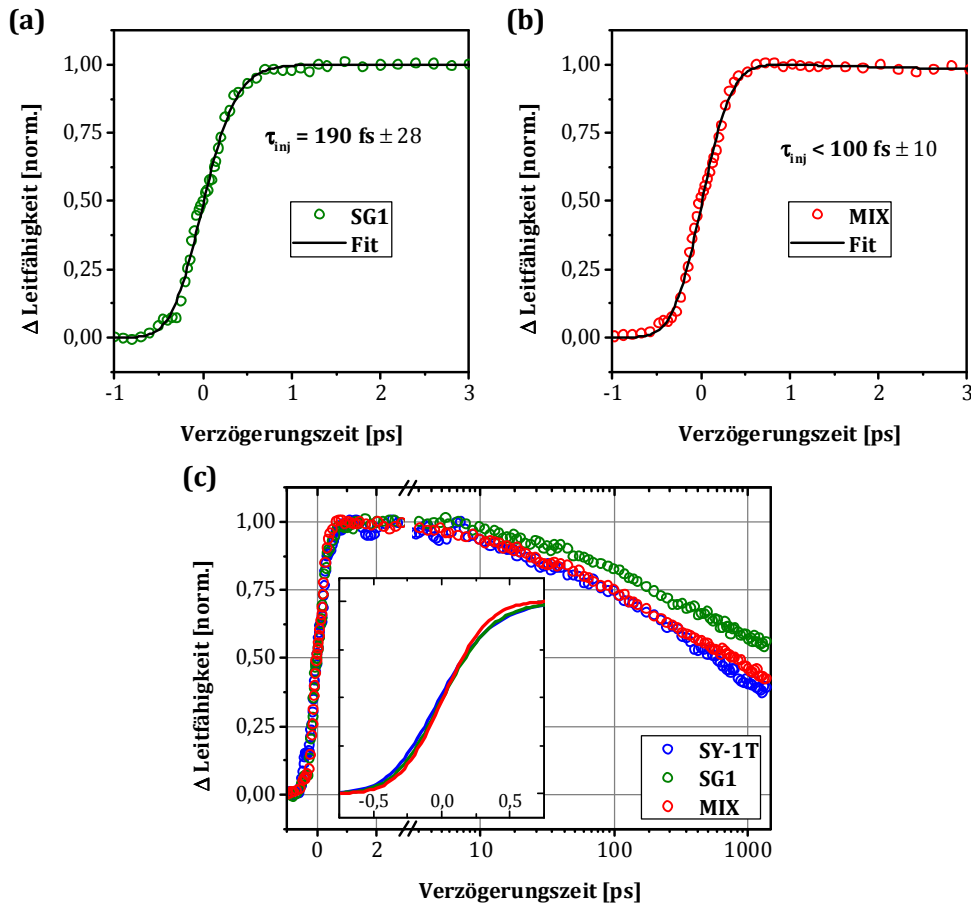


Abbildung 8.19: Aufbau der Photoleitfähigkeit aus OPTP-Experimenten für (a) **SG1** und (b) **MIX** nach Anregung bei 490 nm in normierter Darstellung mit monoexponentieller Anpassung in einem frühen Zeitfenster. (c) Vergleich von Injektions- und Rekombinationsdynamik der Einzelfarbstoffe und der binären Mischung. Das Inset zeigt die minimal beschleunigte Injektionsdynamik der Mischung gegenüber den Einzelfarbstoffen.

Die Bestimmung der Injektionszeiten von TiO₂/**SG1** und TiO₂/**MIX** erfolgte über den Anstieg der Photoleitfähigkeit in OPTP-Transienten. In Abschnitt 7.4.3 wurde gezeigt, dass sich aus fs-TA und OPTP prinzipiell identische Injektionszeiten ergeben. Die Transienten aus den OPTP-Experimenten sind in *Abbildung 8.19(a – c)* gezeigt. Das Vorliegen einer gesteigerten Photoleitfähigkeit nach „blauer“ Anregung von **SG1** beweist die Elektroneninjektion in den Halbleiter, welche mangels eines kationischen Signals in der TA dynamisch nicht bestätigt werden konnte. Im Beobachtungszeitfenster folgt die Photoleitfähigkeit der Mischung weitestgehend einer Überlagerung der reinen Absorber, wobei die scheinbar langsamere Rekombination von reinem **SG1** eventuell mit einer Ladungs-Delokalisierung innerhalb der Aggregatstrukturen in Verbindung steht. [297] Mit einer Injektionszeit von etwa 190 fs offenbaren das heterogene **SG1**-Kollektiv eine vergleichsweise schnelle gemittelte Injektion in den Halbleiter. Aufgrund seiner mit der Indol-Referenz **D131** identischen Ankergruppe und eines vergleichbaren Dipolmoments und damit

insgesamt ähnlichen Donor- π -Akzeptor-Struktur muss bei der geringfügig schnelleren Injektionsdynamik davon ausgegangen werden, dass die Injektionstriebkraft für **SG1** auch in einem entsprechenden Bereich liegt (vgl. Kapitel 7). ΔG_{inj} wurde für **D131** zu etwa 340 meV bestimmt bei einer Injektionszeit von mindestens 240 fs, so dass für **SG1** ein ähnlicher, eventuell minimal größerer Wert abgeschätzt werden kann, wobei sich die Injektionsbeiträge von **SG1** aus monomeren und weniger effizient injizierenden aggregierten Spezies zusammensetzt. Dass der HET von **SG1**-Monomeren effizienter erfolgt, lässt sich aus der beschleunigten Injektion von unterhalb 100 fs im **MIX** schließen, welche somit insgesamt schneller verläuft, als die der beiden Einzelfarbstoffe. Hierin kann von einer nahezu unveränderten Injektionszeit von **SY-1T** von ca. 250 fs ausgegangen werden, wie weiter oben bereits argumentiert, und von einem etwa 50% höheren Injektionsbeitrag durch **SG1**, so dass in der Summe von einer ultraschnellen Elektroneninjektion von deutlich unterhalb 100 fs für **SG1** ausgegangen werden muss. Die Injektionsbeschleunigung lässt sich hier mit einem gesteigerten Injektionsbeitrag womöglich über den stark koppelnden S_2 -Zustand erklären, welcher in einem erhöhten Monomeranteil von **SG1** in Gegenwart von Aggregat-brechendem **SY-1T** begründet liegt. Das teilweise Aufbrechen der **SG1**-Aggregatstrukturen wird ferner in IPCE-Messungen in *Abbildung 8.20* bestätigt, welche bei Ko-Sensibilisierung auch außerhalb des Absorptionsbereiches vom gelben Semi-Squarain zu einer Effizienzsteigerung führen, obwohl die Belegung durch das grüne Squarain reduziert wird. Der Aufbau der Zellen ist in *Abschnitt 6.4* beschrieben, Details zur Zellcharakterisierung finden sich in *Anhang 11.6*. Die flache, unstrukturierte **SG1**-IPCE-Kurve, die nicht direkt die Absorption abbildet, sondern in einem Plateau um 50% sättigt, spiegelt die Aggregation als limitierenden Effekt wider und lässt keine unterschiedlichen Injektionsbeiträge in Abhängigkeit von der Wellenlänge erkennen. Vielmehr scheint es vor der Injektion Großteils zu einer intermolekularen Energiedissipation und einem Exzitonentransport innerhalb der Aggregatstrukturen zu kommen, welche in einer erhöhten Deaktivierungsrate münden. [297] Der direkte Konversionsbeitrag von **SY-1T** lässt sich zu maximal 25% abschätzen, ausgehend davon, dass sich die Niveauerhöhung der flachen **SG1**-IPCE von etwa 50% auf 60% über den gesamten Spektralbereich erstreckt. Damit wäre die Aggregat-lösende Wirkung von **SY-1T** stärker einzuschätzen, als der Absorptionsbeitrag selbst. Inwieweit der geringe **SY-1T**-Anteil auf eine günstigere Bandanpassung von **SG1**/TiO₂ wirkt, lässt sich nur mutmaßen. Eine effizientere Injektion nur aufgrund einer gesteigerten ΔG_{inj} scheint unwahrscheinlich, zumal die Regeneration durch das Redox-Potenzial des Iodid/Triiodid-Elektrolyten hier zunehmend ein limitierender Faktor wäre (vgl. *Abschnitt 2.4*). Des Weiteren spricht die leichte Steigerung des V_{OC} im **MIX**, die in *Abbildung 8.20* erkennbar ist, gegen eine Bandanpassung in diese Richtung. Das geänderte Spannungsverhalten beruht hier vielmehr auf dem direkten Beitrag durch **SY-1T**, so dass sich ein Mittelwert ergibt. Der gesteigerte I_{SC} ist eine direkte Konsequenz des erhöhten IPCE im gesamten Spektralbereich, welcher zu einer deutlichen Effizienzsteigerung führt. Trotz einer reduzierten Gesamtabsorbermenge im Device kann für die binäre Mischung eine Steigerung von etwa 20% gegenüber einer Einzelbelegung durch **SG1** registriert werden.

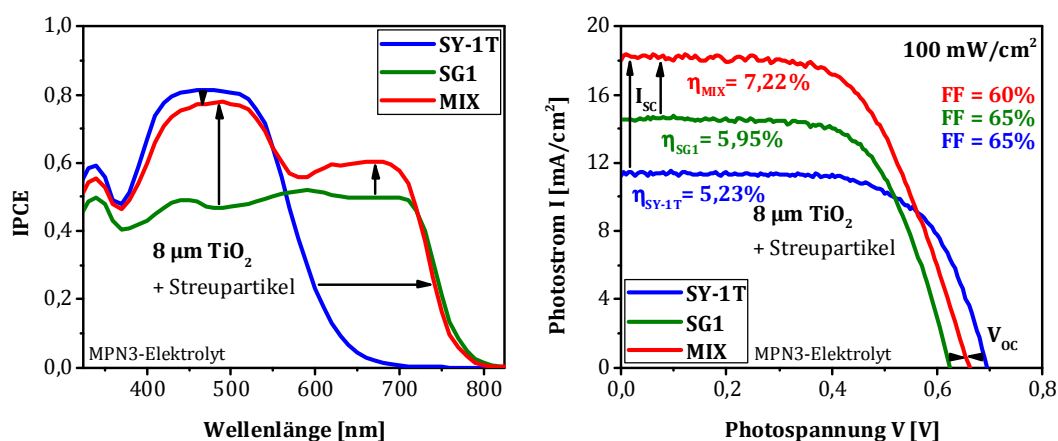


Abbildung 8.20: IPCE-Kurven (links) und I-U-Kennlinien (rechts) von Effizienz-optimierten DSCs der beiden Einzelfarbstoffe gegenüber der binären Mischung mit 8 µm starken TiO₂-Film inklusive Streupartikeln auf Blockschicht (vgl. Abschnitt 2.4.1) unter AM 1,5 G-Bedingungen. Es kam der Iodid/Triiodid-basierte „MPN3“-Elektrolyt mit Methoxypropionitril als Träger zum Einsatz (siehe Anhang 11.6).

8.3 Schlussfolgerung

Die Auswirkungen einer systematischen Variation der chemischen Umgebung an der TiO₂/Semi-Squarain-Grenzfläche wurden mit stationären und zeitaufgelösten Methoden in Vakuum, an Luft und unter Zellbedingungen untersucht. Das Interface wurde hierin mit unterschiedlichen Belegungsdichten durch die Semi-Squaraine selbst mittels variabler Präparation, mit DCA als Ko-Adsorbat und mit einem zweiten Absorbermolekül in einem Ko-Sensibilisierungsansatz modifiziert. Die Ladungsträgerdynamik wurde hierbei mit den Erkenntnissen aus PES-Messungen verknüpft und mit Zelleffizienzen in Verbindung gebracht.

Dabei zeigte sich, dass eine Reduzierung der recht heterogenen TiO₂-Oberflächenbelegung durch die Semi-Squaraine zu einer homogenen Verteilung mit vorzugsweise stark gekoppelten Farbstoffmolekülen führt ebenso wie die Konkurrenz mit DCA um geeignete Bindungsplätze auf der TiO₂-Oberfläche. Die Ausdünnung der Farbstoffbelegung, welche hauptsächlich mit dem Verlust nur schwachgekoppelter und damit potenziell ineffizient injizierender Absorbermoleküle einhergeht, führte somit im Mittel zu einer geringfügig beschleunigten Elektroneninjektion. Dabei konnten keine Anzeichen für eine Aggregation der Semi-Squaraine in Lösung oder auf der Halbleiteroberfläche gefunden werden und damit auch eine Aggregat-brechende Wirkung von DCA ausgeschlossen werden. Die über die Acyloin-Ankergruppe elektronisch stark gekoppelten Semi-Squaraine zeigten eine von der chemischen Nachbarschaft weitestgehend unbeeindruckte ultraschnelle Injektionsdynamik, so dass eine signifikante Änderung der Bandanpassung zwischen Farbstoff und Halbleiter mit geänderter Injektionstriebkraft auch in Gegenwart von DCA nicht bestätigt werden konnte, was im Rahmen der Messgenauigkeit auch durch PES-Messungen belegt wurde. Dass eine energetisch nicht auflösbare aber mögliche Veränderung in der Bandanpassung keinen relevanten Effekt bzgl. der Injektionszeiten zeigte, mag andererseits in der Dominanz eben jener starken

Kopplung zum TiO₂ begründet sein. Dem gegenüber reagierte die Rekombinationsdynamik empfindlich auf ko-adsorbiertes DCA bzw. eine veränderte Farbstoffbelegung, was sich in einer Retardierung der Rekombination mit reduzierter Farbstoffdichte äußerte. Inwieweit dieser Effekt auf einer direkten Wechselwirkung mit DCA oder nur auf einer durch DCA veränderten Farbstoffbelegung beruhte, konnte nicht separiert werden, er blieb aber auch unter realen Zellbedingungen erhalten. Der verminderte Kurzschlussstrom war dabei eine direkte Konsequenz der reduzierten Farbstoffbelegung und korrelierte mit den gleichzeitig reduzierten IPCEs, während die leichte Erhöhung der Leerlaufspannung mit ko-adsorbiertem DCA hauptsächlich verminderten Rekombinationsverlusten zugeordnet werden konnte. Dabei führte der Kontakt der exemplarisch gewählten TiO₂/**SY-1T**-Grenzfläche zum schwerflüchtigen MPN als Hauptbestandteil des MPN3-Elektrolyts zu einer Verlangsamung der Rekombinationszeiten um etwa eine Größenordnung, während sich auch hier die Elektroneninjektion unbeeindruckt zeigte. Die Rekombinationsretardierung konnte hier mit einer Absättigung von Ti³⁺-Oberflächenfehlstellen durch das Lösungsmittel in Verbindung gebracht werden, welche maßgeblich in den Rekombinationsprozess involviert sind.

In einem Ko-Sensibilisierungsansatz mit einer binären Farbstoffmischung aus dem Semi-Squarain **SY-1T** mit dem Squarain **SG1** zu einem praxisnahen, panchromatischen System konnte gezeigt werden, dass eine Absorberspezies von der anderen profitieren kann, obgleich sie in direkter Konkurrenz um die limitierten Bindungsstellen auf der Halbleiteroberfläche stehen. Dabei konnten keine direkten Wechselwirkungen zwischen den beiden injizierenden Spezies bei gleichzeitiger Adressierung festgestellt werden. Die leicht beschleunigte Injektion der ko-sensibilisierten Mischung gegenüber den Einzelfarbstoffen ging hierin auf einen erhöhten monomeren Anteil des zur Aggregation neigenden Squarains zurück, welches in vereinzelter Form effizienter injizieren kann und ebenfalls eine ultraschnelle Elektroneninjektion ins TiO₂ offenbarte. Für das dezimierte **SY-1T** konnte eine unveränderte ultraschnelle Injektion wie bei Einzel-Sensibilisierung geschlussfolgert werden. Der Beitrag durch die Aggregat-brechende Wirkung von **SY-1T** auf das breit absorbierende **SG1** wurde dabei durch stationäre Spektren und IPCE-Messungen belegt und war aufgrund seines reduzierten Anteils höher einzuschätzen, als der Absorptionsbeitrag selbst, was mit einer mittleren Leerlaufspannung korrelierte. Die gesteigerte Zelleffizienz ging auf den höheren Kurzschlussstrom zurück als direkte Konsequenz des erhöhten IPCE im gesamten Absorptionsbereich der binären Mischung.

9 Direktgekoppeltes FRET-Modellabsorbersystem

Um die spektrale Absorptionsbandbreite organisch-basierter Farbstoffsolarzellen zu erweitern, konnte bereits gezeigt werden, dass Ko-Sensibilisierung mit verschiedenen, komplementär absorbierenden Farbstoffen ein vielversprechender Ansatz ist. Das größte Manko eines simultanen Einsatzes mehrerer, verschiedener Farbstoffe ist dabei die Konkurrenz der individuellen Farbstoffe um die limitierten Bindungsstellen auf der Halbleiteroberfläche und das sich schließlich einstellende Mischungsverhältnis der Farbstoffe zueinander. Eine gewisse Entschärfung dieser Situation bringt hierbei der Einsatz von Farbstoffen mit unterschiedlichen Ankergruppen bzw. Ankerverhalten, die weniger um identische Bindungsplätze im Wettbewerb stehen. [54] Eine Alternative dazu sind linear, hintereinander-gereihte Farbstoffsysteme, die nicht notwendigerweise mehr als nur eine Ankerstelle auf der Halbleiteroberfläche für sich beanspruchen. [299][300] Nichtsdestotrotz ist der Platz auf der Oberfläche limitiert. Ein vielversprechender Ansatz sind daher sogenannte Relais-Absorber, die ungebunden im Elektrolyten gelöst sind und ihre absorbierte Energie als Donor via Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) auf einen konventionell verankerten Akzeptor-Farbstoff übertragen (*siehe Kapitel 4*), welcher seinerseits keine erhöhten Platzansprüche an die Halbleiteroberfläche stellt. [58][59] Nur vom verankerten Akzeptor-Farbstoff werden hierbei Ansprüche für eine effiziente Elektroneninjektion an die elektronische Bandanpassung zum Halbleiter gestellt, während der mobile Relais-Absorber diese Anpassung nur wenig beeinflusst. Auf der anderen Seite erfordert dieses Konzept eines nicht-kovalent gekoppelten Farbstoffsystems sehr hohe Konzentrationen des gelösten Donors für einen effizienten Energieübertrag, um diesen statistisch in Reichweite eines Akzeptors zu bringen. Dies geht einher mit möglichen Löslichkeits- und Aggregations-Problemen und bringt einen unwirtschaftlichen, erhöhten Materialeinsatz mit sich. Des Weiteren muss davon ausgegangen werden, dass der Elektrolyt in seiner Wirkungsweise beeinträchtigt wird und die Farbstoffsolarzelle an anderer Stelle ineffizienter wird.

In diesem Kapitel wird im Folgenden ein bichromophores Farbstoffantennen-Modellsystem vorgestellt, welches die Konzepte einer Ko-Sensibilisierung ohne erhöhten Ankerplatzbedarf mit gleichzeitiger FRET-Fähigkeit in sich vereint. Es wird hierbei ein unimolekularer Ansatz verfolgt, in dem mehrere komplementär absorbierende Chromophore kovalent an einen zentralen Gerüst/Ankerbaustein gebunden werden, welcher seinerseits die elektronische Kopplung zum Halbleiter sicherstellt. Die Vorteile einer Vereinheitlichung mehrerer Chromophore in ein einziges Molekül mittels kovalenter Bindung sind dabei offensichtlich: Die FRET-Partner befinden sich stets in einem fixierten Abstand zueinander, der mittels geeigneter Synthese auf einen effektiven Förster-Radius eingestellt werden kann. Außerdem befinden sich Donor und Akzeptor stets in einem definierten Verhältnis zueinander, so dass kein Überschuss des Donors vorliegen muss, um aufgrund vorhandener Abstandsproblematiken dennoch einen FRET ermöglichen zu können. Der Donor-Farbstoff steuert hierin einen zusätzlichen Energiebeitrag von Photonen

höherer Energie via FRET in den Akzeptor-Farbstoff bei, welcher seinerseits effizienter Photonen niedriger Energie absorbiert. Vom angeregten Akzeptor werden schließlich Elektronen in den Halbleiter injiziert, dessen zurückbleibender kationischer Zustand durch einen Redox-Elektrolyten regeneriert wird. Dabei wird der Elektrolyt in Gegenwart des gebundenen (ungeladenen) Relais-Absorbers quasi nicht in seiner Funktion beeinflusst, so dass keine speziellen Anforderungen an diesen gestellt werden. Insgesamt führt der Einsatz eines solchen Farbstoffsystems zu einer verbreiterten, gesteigerten Lichtabsorption und damit potenziell zu effizienteren Farbstoffsolarzellen, was im Folgenden anhand stationärer und zeitaufgelöster Messungen belegt und diskutiert wird.

Zum Zeitpunkt der Niederschrift dieser Arbeit konnte das vorgestellte bichromophore Farbstoffsystem noch nicht in Farbstoffsolarzellen auf seine Effizienz hin charakterisiert werden, so dass auf diese finalen Ergebnisse leider verzichtet werden muss.

9.1 FRET-Farbstoffsystem und Referenzfarbstoffe

Das hier vorgestellte bichromophore Farbstoffantennen-Modellsystem mit FRET-Fähigkeit wurde im Rahmen dieser Studie ausgehend von einfachen, chemisch stabilen und kommerziell verfügbaren Laserfarbstoffen (Cumarinen und Naphthalimiden) durch die *AG Fasting an der Freien Universität Berlin* durch die Nutzung einer flexiblen Kopplungsstrategie realisiert. Die Synthesestrategie beruht auf der Kombination verschiedener, orthogonal funktionalisierter Baugruppen, die eine relativ einfache Konstruktion veränderter multichromophorer Antennensysteme nach dem Baukastenprinzip ermöglichen. Das zentrale Konstruktionselement ist dabei ein Gerüst/Ankerbaustein, an welchen die eigentlichen Absorber in Form verschiedener Chromophore gekoppelt werden, welche dann Antennen-ähnlich ihre absorbierte Energie bzw. Elektronen weiterreichen können. Das zentrale Kopplungselement vermittelt mit seiner Ankergruppe den Ladungstransfer zwischen den Absorbern und dem Halbleiter. In diesem Ansatz sind die Absorberantennen damit quasi gleichgestellt und stehen sich wörtlich auf gleicher Höhe gegenüber. Neben einer erhöhten Syntheseflexibilität bietet dieses Modell zwei weitere potentielle Vorteile gegenüber der grundlegenden Idee von *Siegers et al.* [301], welche prinzipiell das gleiche Konzept einer Farbstoff-Dyade mit Energie-Abwärtskonvertierung (*engl. „energy down conversion“*) aufgreift: Der Donor befindet sich in einer Position, aus der er potentiell selbst zu einem HET befähigt ist und damit gegebenenfalls unabhängig vom Akzeptor einen Energiebeitrag liefern kann. Die parallele Anordnung der Absorber ermöglicht eine räumlich ungehinderte Regeneration beider Chromophore durch den Elektrolyten nach Elektroneninjektion, wohingegen bei einer linearen Anordnung sterische Hinderungen denkbar sind.

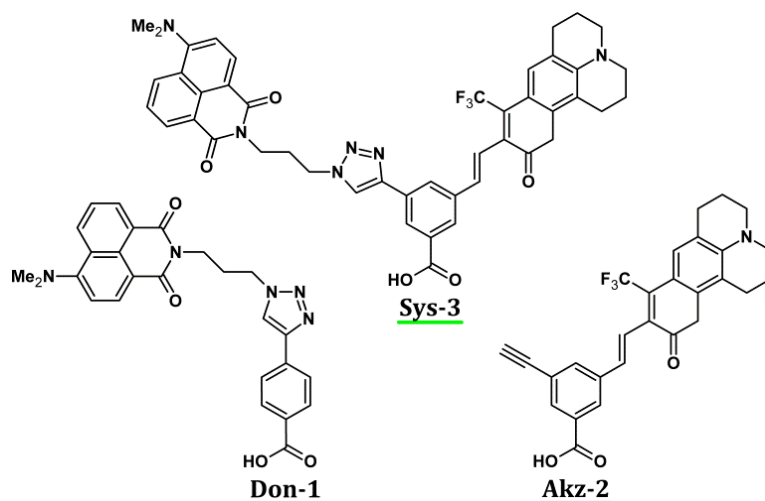


Abbildung 9.1: Strukturformeln des FRET-Systems (**Sys-3**), des Donor-Referenzfarbstoffes (**Don-1**) und des Akzeptor-Referenzfarbstoffes (**Akz-2**) mit nach unten orientierten Ankergruppen. Im Folgenden sind die Farbstoffe Zwecks einfacherer Zuordnung entsprechend der Unterstriche farbcodiert dargestellt.

Der zentrale Gerüstbaustein basiert auf Benzoesäure mit einer Carboxylgruppe als Anker und stellt mit seinem Phenylring 5 mögliche Bindungsstellen für die Absorberantennen in *ortho*-, *meta*- und *para*-Position bezüglich des Carboxylankers bereit, welche sich über geeignete Brückengruppen mit unterschiedlichen Chromophoren bestücken lassen und damit zumindest theoretisch die Abdeckung eines weiten Spektralbereiches zulassen. Ausgangsmaterial für die Synthese des Gerüst/Ankerbausteins ist kommerziell erhältliche 3-Formyl-benzoesäure. Im aktuell eingesetzten bichromophoren Modellsystem ist ein Cumarin-Chromophor, basierend auf ebenfalls kommerziell erhältlichen Cumarin-153, über eine kovalente C=C-Doppelbindung mit dem Phenylgerüst in *meta*-Position verbrückt. Das Cumarin übernimmt den Akzeptor-Part und ist daher zu Gunsten einer effizienten Elektroneninjektion über diese Doppelbindung direkt elektronisch an Gerüst, Anker und Halbleiter angekoppelt. Für eine zusätzliche Rotverschiebung der Absorptionsbande wurde eine Trifluormethyl-Gruppe (-CF₃) als Elektronendonor angefügt, da der Akzeptor-Prototyp eine zu geringe spektrale Separation gegenüber dem angedachten Donorbaustein aufzeigte. Die zweite *meta*-Position wird durch einen Naphthalamid (Fluorol)-basierten Donor belegt, dessen Ausgangsmaterial in kommerziellem 4-(*N,N*-Dimethylamino)-1,8-naphthalinanhydrid besteht. Die kovalente Verbindung zum Gerüst erfolgt hier über einen Triazolring und eine Alkylkette mit mäßigen elektronischen Kopplungseigenschaften. Diese schwächere elektronische Ankopplung soll zum einen den Energieübertrag via FRET zum Akzeptor gegenüber einer direkten Elektroneninjektion in den Halbleiter begünstigen, zum anderen ist diese Brückeneinheit elementarer Teil der Synthesestrategie. Ein zentraler Syntheseschritt ist eine Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition zwischen dem geschützten Gerüstalkin²⁵ und dem Fluorolazid²⁶ in einer sogenannten „Klick-Reaktion“ zur Triazolbrücke. [302][303] Diese milden Reaktionsbedingungen ermöglichen eine

²⁵ 3-Ethynyl-*tert*-butylbenzoat

²⁶ 4-(Dimethylamino)-N-3-azopropyl-1,8-naphthalimid

leichte Einführung der Donorgruppe zu einem späten Zeitpunkt der Synthese. Die Ankergruppe hingegen wird in einem frühen Synthesestadium in geschütztem Zustand eingeführt. Eine weitere Notwendigkeit der Anbindung der Chromophoren in der Donor-Rolle über Alkylketten stellt deren elektronische Entkopplung zu Gerüst und Akzeptor dar, da sich ansonsten die Eigenschaften der Chromophore und ihre Absorptionseigenschaften durch erweiterte Delokalisierung des π -Elektronensystems im gesamten Molekül signifikant ändern würden und somit keine klare Trennung zwischen Donor und Akzeptor gegeben wäre.

Das beidseits in *meta*-Position verbrückte FRET-Farbstoffsystem ($\Sigma = C_{45}H_{39}F_3N_6O_5$, $M = 801 \text{ g/mol}$) mit freiem Carbonsäureanker ist zentral in *Abbildung 9.1* dargestellt und wird im Folgenden als **Sys-3** bezeichnet. Neben diesem gekoppelten FRET-System wurden auch die Donor-Referenz **Don-1** ($\Sigma = C_{26}H_{23}N_5O_4$, $M = 470 \text{ g/mol}$) und die Akzeptor-Referenz **Akz-2** ($\Sigma = C_{28}H_{22}F_3NO_3$, $M = 477 \text{ g/mol}$) synthetisiert. Über den Vergleich des gekoppelten FRET-Systems mit seinen beiden Referenzen wird eine Abschätzung der Leistungsfähigkeit von **Sys-3** ermöglicht. Zudem können die individuellen Signalbeiträge einfacher zugeordnet werden. Aufgrund von Syntheseschwierigkeiten ist der Fluorol-Donor in **Don-1** über das Triazol in *para*-Stellung angebunden, anstatt wie eigentlich beabsichtigt in *meta*-Stellung wie im FRET-Farbstoffsystem. Etwaige Konsequenzen daraus werden diskutiert.

Da die Synthese der einzelnen Verbindungen nicht zentraler Bestandteil dieser Arbeit ist und nicht in Eigenregie durchgeführt wurde, sondern durch die *AG Fasting an der Freien Universität Berlin* erfolgte, wird sie hier nicht detailliert aufgelistet. Die Strukturen der bereits bekannten Verbindungen wurden durch Vergleich ihrer spektroskopischen Daten in der Literatur bestätigt. Alle isolierbaren Intermediate und Endprodukte der Synthesepfade wurden durch spektroskopische Techniken vollständig charakterisiert und analysiert. Die Synthese wird an anderer Stelle veröffentlicht.

9.2 Stationäre Charakterisierung der FRET-Farbstoffe

Die individuellen Absorptions- und Emissionsspektren aller eingesetzten Farbstoffe in frisch hergestellten 10^{-5} molaren $CHCl_3$ -Lösungen sind in *Abbildung 9.2(a-d)* illustriert. Einzelheiten zum Ansetzen der Lösungen und die Präparation der gefärbten ZnO-Nanostangen-Elektroden werden in *Abschnitt 6.3* beschrieben. Details zu den stationären Methoden selbst werden in *Abschnitt 5.1* erklärt. In *Abbildung 9.2(a)* sind die absoluten Absorbanzen des FRET-Systems **Sys-3** und seiner beiden Referenzen **Don-1** und **Akz-2** gegenübergestellt, welche die erweiterten Absorptionseigenschaften des gekoppelten FRET-System belegen. Allerdings offenbaren diese Spektren auch die beiden Schwachpunkte des vorgestellten Modellsystems: Zum einen ist die unterlegene Extinktion des Fluorol-Donors relativ zum Cumarin-Akzeptor zu erkennen, wobei die optischen Dichten aufgrund des minimalen Materialeinsatzes im sub-Mikrogrammbereich und damit einhergehender Wägefehler etwas variieren können. Nichtsdestotrotz kann die Extinktion der Akzeptor-Referenz **Akz-2** als etwa 2-3mal so hoch angenommen werden, wie die der Donor-Referenz **Don-1**, dessen Extinktion sich eher mit metallorganischen, Ru-basierten Farbstoffen vergleichen lässt. [301] Wünschenswert wäre hier eine höhere

Extinktion des Donors auf dem Niveau des Akzeptors. Eine mögliche Abhilfe würde hier eventuell die Substitution des Fluorols durch ein anderes organisches Chromophor mit hoher Extinktion wie beispielsweise Perylen schaffen. Ein anderer interessanter Ansatz wäre das zusätzliche Einführen einer zweiten identischen Donor-Einheit an die Gerüstgruppe auf der anderen Seite des Cumarin-Akzeptors, um die Extinktionen anzugleichen. Andererseits könnte die etwaige hohe Extinktion von **Akz-2** auch durch ein bis in den Benzoessäureanker expandiertes π -Elektronensystem mit einem gesteigerten Donor- π -Akzeptor-Charakter bedingt sein. Eine vergleichbare Delokalisierung von π -Elektronen bleibt **Don-1** aufgrund der elektronischen Abkopplung dieses Gerüst/Ankerbausteins verwehrt. Wie dem auch sei, ist dieses Verhältnis mit den überlegenden Absorptionseigenschaften des Cumarin-Akzeptors eine gute Voraussetzung für einen effizienten FRET.

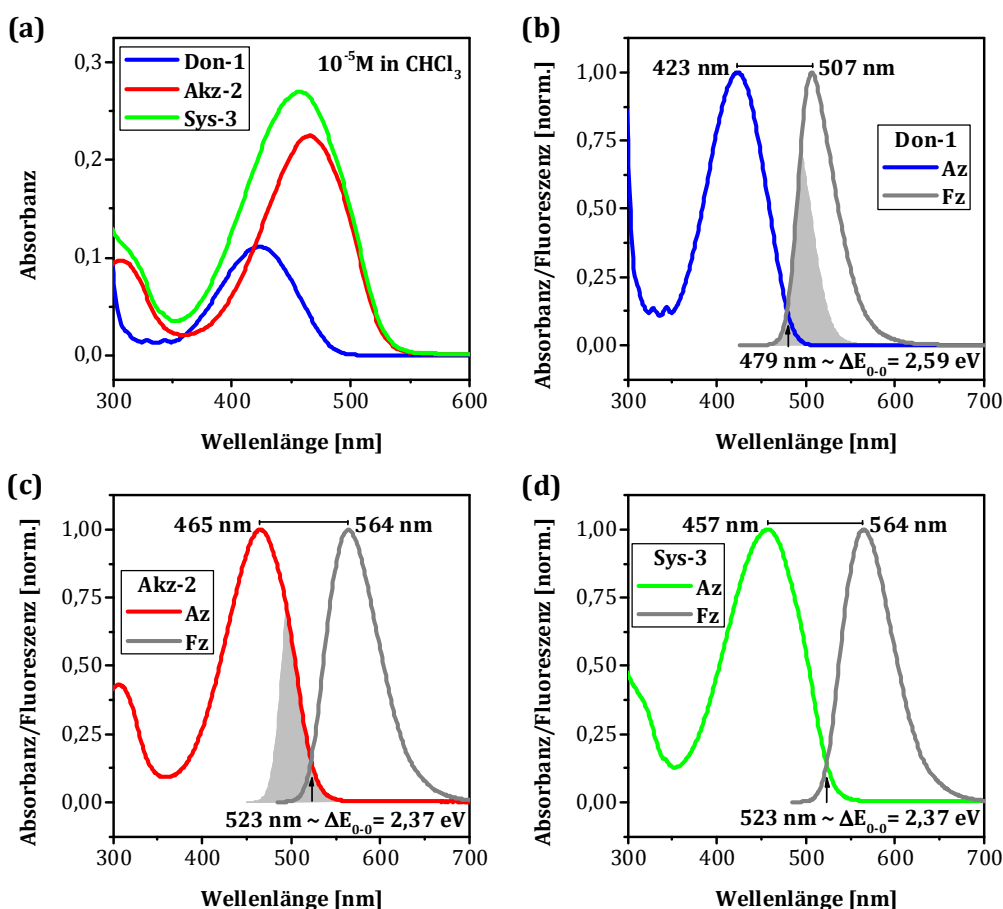


Abbildung 9.2: (a) Absolute Absorbanzen der FRET-Farbstoffe in frisch-angesetzten CHCl_3 -Lösungen. Normierte Absorbanz (Az)- und Fluoreszenz (Fz)-Spektren (Anregung bei 430 nm) von **Don-1** (b), **Akz-2** (c), und **Sys-3** (d) in frisch-angesetzten CHCl_3 -Lösungen bei einer Konzentration von 10^{-5}M . Angegeben sind die Wellenlängen der jeweiligen Maxima und der Schnittpunkte von Absorbanz und Fluoreszenz (optische Bandlücken). Das Überlappungsintegral von Donor-Fluoreszenz und Akzeptor-Absorbanz ist hellgrau-schattiert dargestellt.

Als zweite Unzulänglichkeit ist die dicht benachbarte Lage der Absorptionsbanden der beiden Chromophore zu sehen, so dass sie im Absorptionsfenster zu einem gewissen

Teil denselben Spektralbereich abdecken. Von Vorteil wäre hier eine weitere Rotverschiebung der Akzeptorabsorption um mindestens 40 nm für eine effektivere Verbreiterung der Gesamtaborption und für ein größeres Überlappungsintegral von Donor-Fluoreszenz und Akzeptor-Absorbanz für eine hohe FRET-Effizienz. Diese nur teilweise Überlagerung von Donor-Fluoreszenz und Akzeptor-Absorbanz wird anhand der Gegenüberstellung der normierten Absorbanz- und Fluoreszenzspektren ersichtlich, welche in *Abbildung 9.2(b & c)* als hellgrau-schattierte Fläche dargestellt ist. Während die maximale Emission von **Don-1** in CHCl₃ bei 507 nm liegt, ist das Absorptionsmaximum von **Akz-2** bei 465 nm lokalisiert und liegt damit etwa um 40 nm zu hohen Energien verschoben, was in der Konsequenz zu einem nur teilweisen FRET führen könnte. Das Absorptionsspektrum von **Sys-3** folgt einer Überlagerung der Absorptionsbanden von **Don-1** und **Akz-2** und zeigt dementsprechend ein Absorptionsmaximum zwischen den beiden Referenz-Maxima bei 457 nm, welches den Extinktionen geschuldet näher bei **Akz-2** liegt. Während sich die Absorptionsspektren von **Akz-2** und **Sys-3** noch ähneln, sind ihre Fluoreszenzspektren quasi identisch. Beide weisen Fluoreszenzmaxima bei 564 nm auf und ihre optischen Bandlücken ergeben sich aus den Schnittpunkten von normierter Absorbanz und Fluoreszenz zu je 523 nm. **Akz-2** offenbart dabei einen großen *Stokes-Shift* von etwa 100 nm. **Don-1** hingegen, dessen Absorptionsmaximum bei 423 nm lokalisiert ist, zeigt ein Fluoreszenzmaximum bei 507 nm und damit einen kleineren *Stokes-Shift* von etwa 80 nm. Die optische Bandlücke der Verbindung in CHCl₃ ergibt sich zu 479 nm. Das identische Emissionsverhalten von **Akz-2** und **Sys-3** kann als starkes Indiz für eine hohe FRET-Aktivität gewertet werden.

In *Abbildung 9.3(b)* ist zu erkennen, dass die Absorbanzspektren des gekoppelten Farbstoffsystems **Sys-3** und einer equimolaren Mischung der individuellen Donor- und Akzeptor-Referenzfarbstoffe **Don-1** und **Akz-2** in verdünnten Lösungen nahezu identisch sind. Daraus kann geschlossen werden, dass sich die Gesamtaborption von **Sys-3** aus den Absorptionsbeiträgen der einzelnen Chromophore zusammensetzt, deren elektronische Eigenschaften erhalten bleiben und welche daher weiterhin unbeeinflusst voneinander individuell Licht absorbieren, wie im Falle nicht-kovalent miteinander verbundener Einzel-Chromophore. In Lösung gibt es daher weder Anzeichen für eine direkte Wechselwirkung zwischen dem Fluorol-Donor und dem Cumarin-Akzeptor, welche durch die relativ kurze aber flexible Alkylkette nahe aneinander gebunden sind, noch gibt es Anzeichen für eine Wechselwirkung, welche über die kovalente Verbindung vermittelt würde.

Trotz der identischen Absorptionseigenschaften und des nicht optimalen Überlappungsintegrals wird die FRET-Effizienz aber sehr beeindruckend ersichtlich über den Vergleich der Emissionsspektren dieser beiden Lösungen, welche in *Abbildung 9.3(a & c)* dargestellt sind. Die Konzentration der jeweiligen Spezies in den CHCl₃-Lösungen betrug dabei $5 \times 10^{-6} M$. Für die Bestimmung der Emissionsspektren wurden die Lösungen bei verschiedenen Wellenlängen im Absorptionsfenster in 20 nm-Schritten angeregt, beginnend bei großen Wellenlängen (530 nm) bis hin zu kleinen Wellenlängen (350 nm), um eine Degradation der Farbstoffe durch UV-Strahlung zu minimieren. In *Abbildung 9.3(c)* ist zu erkennen, dass das gekoppelte Farbstoff-System **Sys-3** sehr effizient die Energie des Donors auf den Akzeptor überträgt anhand eines einzigen Fluoreszenz-Maximums bei 564 nm, was exakt der

Fluoreszenz des Akzeptors entspricht. Die Fluoreszenz des Donors bei 507 nm wird vollständig unterdrückt. Die binäre Mischung in *Abbildung 9.3(a)* hingegen zeigt in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge zwei verschiedene Fluoreszenz-Peaks bei 507 nm und 564 nm, welche den einzelnen Verbindungen **Don-1** und **Akz-2** zugeordnet werden können. Die verdünnte Mischung zeigt also keine FRET-Aktivität. Dies beweist für **Sys-3**, dass in Lösung praktisch die gesamte Fluoreszenz des Fluorol-Donor-Chromophors auf den Cumarin-Akzeptor-Chromophor übertragen wird und somit die Grundvoraussetzung einen effizienten FRET auf der ZnO-Oberfläche erfüllt sind.

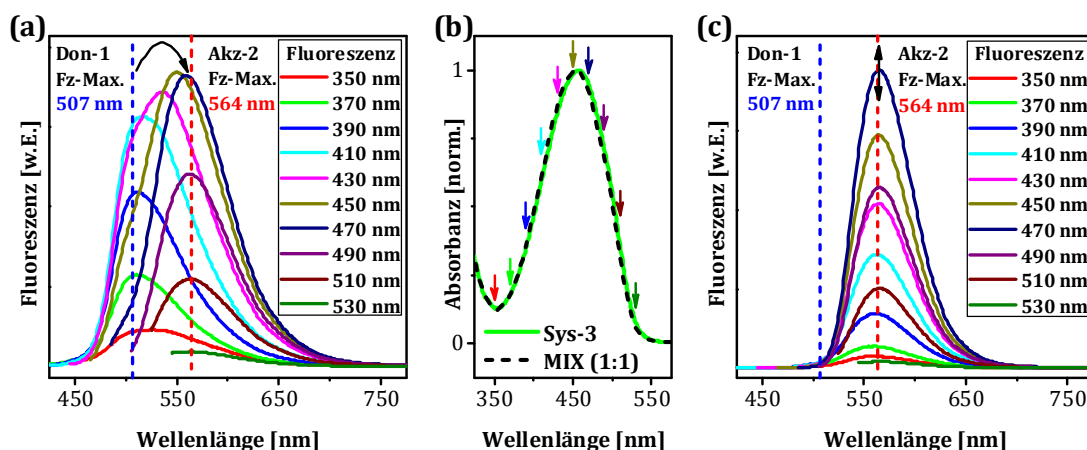


Abbildung 9.3: Gegenüberstellung der Emissionsspektren einer binären, equimolaren Mischung von **Don-1** und **Akz-2** (a) und **Sys-3** pur (c) in CHCl₃. In der Mitte (b) sind die normierten, nahezu identischen Absorbanzspektren der Mischung „MIX“ (schwarz gestrichelt) und von purem **Sys-3** (grün) gezeigt. Die Anregungswellenlängen sind einheitlich farbcodiert dargestellt. Die Konzentration der jeweiligen Spezies beträgt $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

Die absoluten Absorbanzspektren der drei einzelnen Farbstoffe, adsorbiert an ZnO-Nanostangen-Felder nach Standardprozedur (vgl. Abschnitt 6.3.2) werden in *Abbildung 9.4(a)* gezeigt. Die Absorbanzen wurden aus Transmissions- und Reflexions-Messungen errechnet und anschließend um den Beitrag einer nicht-gefärbten ZnO-Elektrode korrigiert, da das nanostrukturierte ZnO selbst in diesem Spektralbereich zu einem Anteil Licht absorbiert, der nicht mehr vernachlässigt werden darf (vgl. *Abbildung 6.9*), und es somit für die Interpretation der Spektren etwas irreführend sein könnte. Generell ist zu sehen, dass alle drei individuellen Farbstoffmoleküle an die Halbleiteroberfläche ankoppeln. Über die absolute Farbstoffbelegung kann anhand dieser Spektren keine Aussage getroffen werden, aber der Vergleich der Absorbanzen lässt mehrere Aussagen diesbezüglich zu: **Sys-3** zeigt gegenüber **Akz-2** und **Don-1** eine stärkere Absorbanz, was gleichbedeutend ist mit der gewünschten effizienteren Ausnutzung des Sonnenlichts. Während die optischen Dichten der Einzelkomponenten in etwa bei 0,35 liegen, zeigt das gekoppelte System eine Verbesserung auf etwa 0,5 neben der spektralen Verbreiterung durch die Kombination der Absorptionseigenschaften von **Don-1** und **Akz-2**. In Anbetracht der gesteigerten Molekülgröße von **Sys-3** war dies nicht unbedingt zu erwarten, da dieses potenziell mehr Platz auf der Halbleiteroberfläche pro Farbstoffmolekül einnehmen könnte. Das Verhältnis der Absorbanzen von **Akz-2** zu **Sys-3** in Lösung (vgl. *Abbildung 9.2(a)*) ist

der auf der ZnO-Oberfläche sehr ähnlich, was nahelegt, dass diese beiden Farbstoffe in etwa gleich viel Platz auf der Oberfläche in Anspruch nehmen und der zusätzliche, flexibel-befestigte Fluorol-Donor selbst nicht viel zusätzlichen Raum für sich beansprucht. Dies wird bestätigt durch die relativ zu **Akz-2** gesteigerte Absorbanz von **Don-1** auf ZnO. Während in equimolaren Lösungen die Absorbanz der Akzeptor-Referenz etwa doppelt so hoch ausfällt, wie die der Donor-Referenz, aufgrund der höheren Extinktion von Cumarin gegenüber Fluorol, liegen die beiden Referenzen hier nahezu auf gleicher Höhe. Dies kann mit einer erhöhten (verdoppelten) Belegung durch **Don-1** erklärt werden, der neben seiner flexiblen Struktur auch aufgrund seiner *para*-Substitution bei gleicher Ankergruppe weniger Grundfläche auf dem ZnO benötigt. Alternativ kann aber auch eine stärkere Kopplung an die ZnO-Oberfläche eine mögliche Erklärung dafür sein, was mit der weniger sperrigen Struktur einhergeht. Im Falle einer *meta*-Substitution bezüglich der Ankerposition, welcher eher der Situation in **Sys-3** entsprechen würde, könnte ein entsprechend höherer Platzbedarf der Donor-Referenz vorliegen.

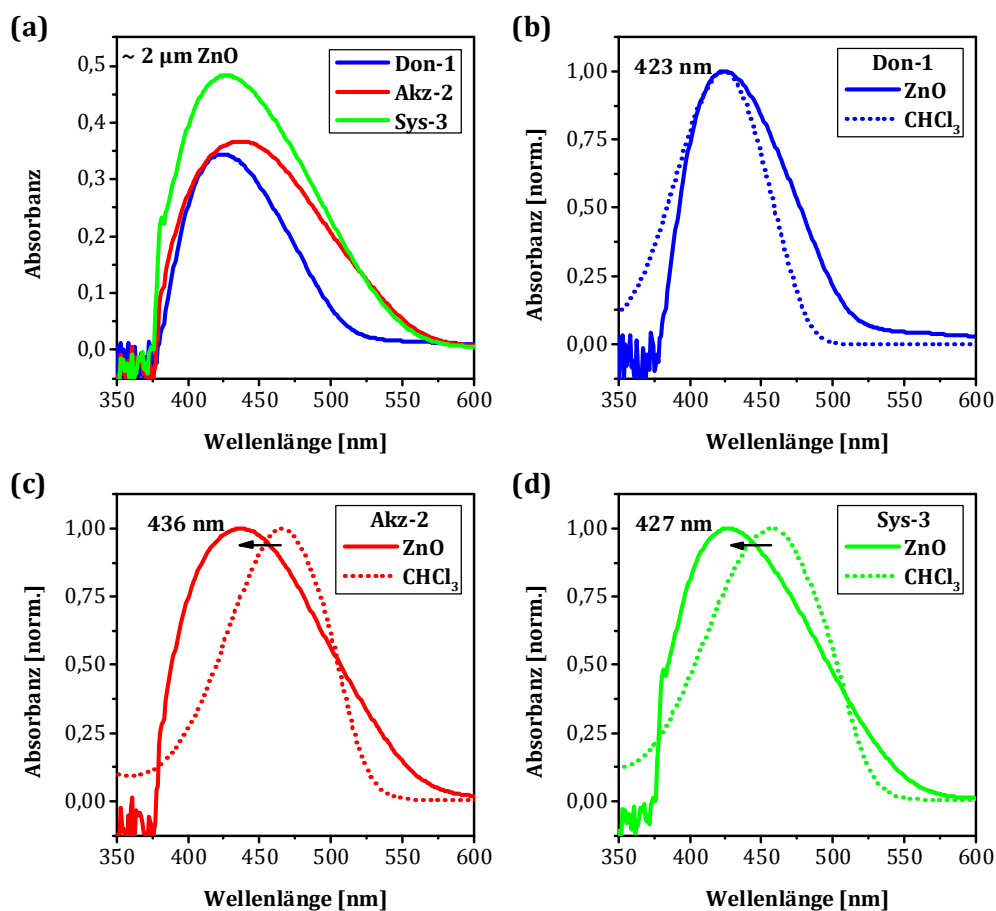


Abbildung 9.4: (a) Absorbanzspektren der FRET-Farbstoffe adsorbiert an etwa 2 μm lange ZnO-Nanostangen nach Standardprozedur. Gegenüberstellung der normierten Absorbanzspektren von **Don-1** (b), **Akz-2** (c), und **Sys-3** (d) in Lösung (CHCl_3 , 10^{-5}M) und auf ZnO-Nanostangen-Feldern.

Im Vergleich zur Lösung zeigen alle Verbindungen eine spektral verbreiterte Absorption, was auf eine starke elektronische Wechselwirkung mit der ZnO-

Oberfläche hindeutet. Der Vergleich zwischen den unterschiedlichen Absorptionseigenschaften in Lösung und auf der ZnO-Oberfläche ist für die einzelnen Verbindungen in *Abbildung 9.4(b-d)* dargestellt. Diese Verbreiterung kann hauptsächlich einer gewissen Inhomogenität der Farbstoff/ZnO-Grenzfläche zugeschrieben werden, in der Form, dass die chemischen Umgebungen für die einzelnen Farbstoffmoleküle auf der ZnO-Oberfläche nicht exakt identisch sind, sondern es eine gewisse Variationsbreite in der Bindungssituation gibt. [258] Einen zusätzlichen Beitrag zur spektralen Verbreiterung kann aber auch der sogenannten „Lebenszeitverbreiterung“ aufgrund der sogenannten „Energie-Zeit-Unschärferelation“ nach *W. Heisenberg* zugeschrieben werden, da alle Moleküle eine ultraschnelle lichtinduzierte Ladungsträgerdynamik zeigen und daher eine verkürzte Lebensdauer ihrer angeregten Niveaus, wie weiter unten detaillierter ausgeführt wird. [304][305] Als Bindungsmode für substituierte Benzoessäurederivate auf ZnO-Oberflächen wird hauptsächlich eine zweizählige, dissoziative Adsorption beobachtet, bei der die Bindung jeweils über beide Sauerstoffatome der Carboxylgruppe erfolgt und der dissoziierte Wasserstoff über ein Sauerstoffatom der ZnO-Oberfläche gebunden wird. [306] Die Bindung kann dabei an nur ein Zinkatom in Form eines Chelatkomplexes erfolgen oder verbrückend über zwei benachbarte Zinkatome an der Halbleiteroberfläche. Aufgrund der identischen Ankergruppen aller Farbstoffe und der identischen Präparation kann davon ausgegangen werden, dass alle auf die gleiche Weise an den Halbleiter koppeln, auch wenn keine weiteren Untersuchungen in dieser Richtung durchgeführt wurden und die tatsächlich dominierende Bindungsmode nicht bekannt ist. Für unsubstituierte, reine Benzoessäure wurde für vergleichbare ZnO-Substrate in einem ähnlichen Sensibilisierungsprozess interessanter Weise gefunden, dass diese nicht über die Carboxylgruppe an die ZnO-Oberfläche ankert, sondern erst die Substitution organischer Gruppen an den Phenylring die Anker-Fähigkeit aktiviert. [306]

Neben der Absorptionsverbreiterung ist für **Akz-2** und **Sys-3** eine deutliche Blauverschiebung der jeweiligen Absorptionsspektren zu beobachten. So werden die Absorbanzmaxima dieser beiden Verbindungen auf ZnO im Vergleich zu ihren CHCl₃-Lösungen um je etwa 30 nm zu höheren Energien verschoben. Dieser hypsochrome Effekt wurde bereits für viele andere Farbstoffsysteme beobachtet, deren Chromophore über ein konjugiertes π -Elektronensystem mit einem Carboxylanker an ein Halbleitersubstrat gekoppelt sind, und ist für ZnO relativ stark ausgeprägt. [258] Im Allgemeinen wird dies als starke elektronische Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Halbleiter gedeutet. Vereinfacht kann angenommen werden, dass für das Etablieren der chemischen Bindung zum Halbleiter Elektronendichte aus dem konjugierten π -Elektronensystem abgezogen werden muss. Die reduzierte Elektronendichte führt zu einem größeren Abstand zwischen π - und π^* -Orbitalen des Chromophors und damit zu einem blau-verschobenen Spektrum. Im Falle von ähnlichen Cumarinderivaten wird die Blauverschiebung der Deprotonierung des Carboxylankers während der Adsorption an die Halbleiteroberfläche zugeschrieben. [260] Dies steht in guter Übereinstimmung mit einer dissoziativen Bindungsmode. Auf der anderen Seite wird diese Blauverschiebung für Farbstoffsysteme mit vergleichsweise kurzen Carboxylankern – also geringem Abstand zwischen Ankergruppe und Chromophor – oder Phenylgruppen in unmittelbarer Umgebung des Ankers durch die Formation von H-Aggregaten auf der Halbleiteroberfläche gedeutet.

[307][308] Allerdings konnten für die hier verwendeten Farbstoffe weder in Lösung noch auf der ZnO-Oberfläche Indizien für das Vorliegen von Aggregaten beobachtet werden, wie beispielsweise ein konzentrationsabhängiger Absorptions-Shift, so dass letztere Erklärung als unwahrscheinlich angenommen wird. Für **Don-1** kann im Gegensatz dazu keine Blauverschiebung beobachtet werden. Die Absorptionsmaxima liegen jeweils bei 423 nm, wobei die exakte Position des Absorptionsmaximums auf Zinkoxid durch die ansteigende Absorption der ZnO-Bandkante etwas verschleiert wird. Ein geringer hypsochromer Effekt kann somit auch hier nicht ausgeschlossen werden. Die sehr viel geringere Ausprägung dieses Effekts deckt sich gut mit einer nur sehr schwachen elektronischen Kopplung zwischen Fluorol-Donor und Ankerbaustein durch die flexible Alkylkette und die Triazolgruppe, so dass das Anbinden an die ZnO-Oberfläche nur einen geringen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Fluorols hat. In der Konsequenz rücken die Absorptionsbanden von Donor und Akzeptor auf der Halbleiteroberfläche etwas näher aneinander, was damit trotz günstiger spektraler Aufweitung zu einem kleineren Überlappungsintegral von Donor-Emission und Akzeptor-Absorption führen sollte. Die relative Lage der Absorptionsmaxima der Donor- und Akzeptorgruppen auf der ZnO-Oberfläche bleibt trotz der beobachteten Blauverschiebung erhalten, sodass die Grundvoraussetzungen für einen effektiven FRET auch hier gegeben sind. Eine selektive Adressierung der beiden Absorbereinheiten ist hier quasi ausgeschlossen. Aufgrund der sehr nahe beieinander liegenden Absorptionsmaxima und den daraus zu erwartenden schwer differenzierbaren Fluoreszenz-Peaks, wurde auf eine Charakterisierung der gefärbten Elektroden mittels stationärer Fluoreszenz-Messungen verzichtet.

9.3 Dynamik der FRET-Farbstoffe

In guter Übereinstimmung mit den stationären Messungen, in denen die FRET-Effizienz für **Sys-3** durch die vollständige Unterdrückung der Donor-Fluoreszenz eindrucksvoll sichtbar wird, lässt sich diese auch durch Messungen der Fluoreszenzlebensdauern der drei individuellen Farbstoffe in gleich-konzentrierten Lösungen belegen. Die Abklingkurven der Donor- und Akzeptor-Referenzen sowie des gekoppelten Systems in 10^{-5} molaren CHCl_3 -Lösungen sind in *Abbildung 9.5* dargestellt. Während **Don-1** – also im Wesentlichen der Fluorol-Donor – allein eine vergleichsweise lange Lebensdauer von etwa 9,4 ns aufweist, zeigen **Akz-2** und **Sys-3** unter identischen Umständen sehr viel kürzere Lebensdauern von nur etwa 3,9 ns bzw. 3,8 ns. Das Fluoreszenzsignal von **Sys-3** wird damit offensichtlich durch das Fluoreszenzverhalten des Cumarin-Akzeptors bestimmt, während das langlebige Abklingensignal des Donors nicht mehr auftritt. Auch das Auftreten nur einer Zerfallskonstanten für **Sys-3**, welches beide Chromophore beinhaltet, die einzeln sehr unterschiedliche Lebensdauern haben, lässt auf einen effizienten FRET schließen, da quasi die gesamte Donor-Fluoreszenz durch den Akzeptor unterdrückt wird.

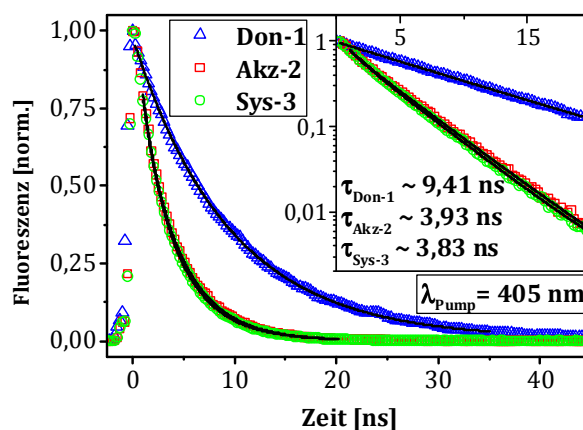


Abbildung 9.5: TRPL-Abklingkurven der FRET-Farbstoffe in frischen CHCl_3 -Lösungen bei einer Konzentration von 10^{-5}M , gemittelt über einen Spektralbereich ab 500 nm. Angegeben sind die Fluoreszenzlebensdauern aus mono-exponentiellen Anpassungen der Abklingkurven.

Eine verkürzte Lebensdauer aufgrund vermeintlicher Aggregatbildung von **Akz-2** und **Sys-3** mit ihren identischen Cumarin-Einheiten scheint angesichts nur einer auftretenden Zerfallskonstante bei diesem Verdünnungsgrad als unwahrscheinlich. Im Falle von Aggregaten wäre mit einer konzentrationsabhängigen Gleichgewichtsverteilung zwischen Monomeren und *nicht*-Monomeren zu rechnen und damit mit dem Auftreten von mehreren Zerfallskonstanten. Da sich die Abklingkurven der einzelnen Farbstoffe jeweils monoexponentiell über mehr als zwei Größenordnungen auf der logarithmischen Skala anpassen lassen, liegt jeweils zu über 99% nur eine einzige Spezies vor, welche hier mit den Farbstoff-Monomeren gleichgesetzt wird, wobei schwache Wechselwirkungen zwischen den Farbstoffen z.B. in Form von Van-der-Waals-Kräften oder eine reversible Dimerbildung über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carbonsäuren zweier Moleküle nicht ausgeschlossen werden können. [153] Abweichungen von diesem monoexponentiellen Verhalten treten erst nahe des Grundrauschens auf und werden hier als nicht signifikant erachtet. Adsorbiert an die ZnO-Nanostangen sind alle drei Farbstoffe zu einem ultraschnellen HET befähigt und die Fluoreszenzlebensdauer aller drei Farbstoffe wird auf unterhalb der Zeitauflösung des TRPL-Setups von etwa 100 ps reduziert (Messungen sind hier nicht gezeigt).

Eine hinreichende Zeitauflösung wurde durch TA-Experimente gewährleistet, mit denen die Dynamik der drei individuellen Farbstoffe in Lösung und adsorbiert an die ZnO-Oberfläche in UHV-Umgebung untersucht wurde. In *Abbildung 9.6* sind die Dynamiken in 10^{-5} molaren CHCl_3 -Lösungen in einem frühen Pikosekunden-Fenster nach Anregung bei ca. 430 nm als farbcodierte 2D-Konturplots dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass jeweils verschiedene spektrale Fenster dargestellt sind. Bereiche, in denen keine starke Dynamik auftritt, sind grün gekennzeichnet und stellen somit die Nulllinie dar, während rote Bereiche eine stärkere Absorption und blaue Bereiche eine verminderte Absorption kennzeichnen. Da mangels eines Elektronenakzeptors in Form des Halbleiters keine Elektroneninjektion erfolgen kann und damit auch keine kationischen Zustände existent sind, können die roten Bereiche der zusätzlichen Absorption durch lichtinduzierte, angeregte Zustände zugeordnet werden. Blaue

Bereiche hingegen zeigen ein Ausbleichen des Grundzustandes (engl. „ground state bleaching“) im Bereich der Grundzustands-Absorption. Dieses Ausbleichen ist in der spektralen Umgebung der Laser-Anregung für alle Farbstoffe klar erkennbar. **Don-1** und **Akz-2** zeigen gut voneinander trennbare angeregte Zustände bei einer zentralen Wellenlänge von etwa 780 nm bzw. 570 nm, während **Sys-3** hauptsächlich nur ein starkes Signal im Bereich des angeregten Zustands des Cumarin-Akzeptors zeigt. Die Unterschiede in den Intensitäten korrelieren dabei gut mit den unterschiedlichen Extinktionen.

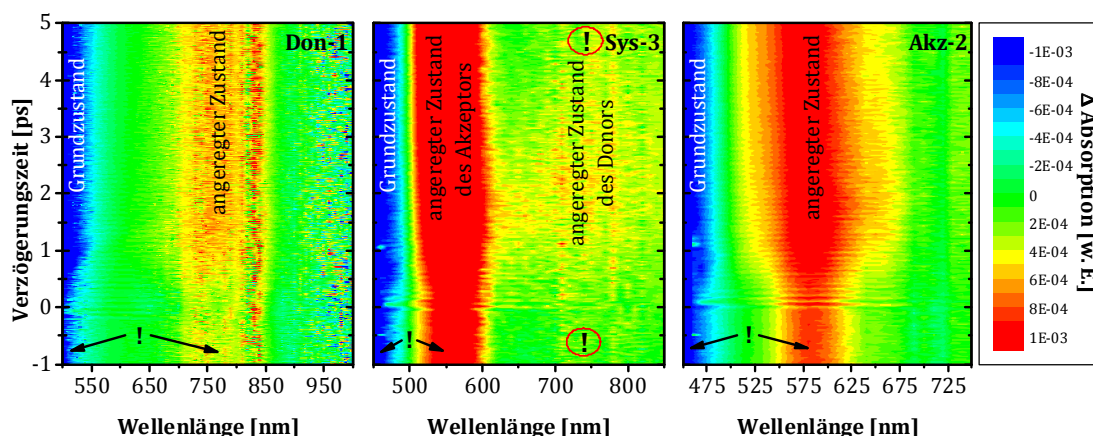


Abbildung 9.6: Transiente Absorptionsspektren von **Don-1** (links), **Sys-3** (mittig) und **Akz-2** (rechts) in CHCl_3 bei je identischen Konzentrationen von 10^{-5}M , dargestellt als farbcodierte 2D-Konturplots nach Anregung bei 430 nm.

Bei genauerer Betrachtung ist ein geringer Shift für die Absorptionsbande des angeregten Akzeptors zwischen **Akz-2** und **Sys-3** zu erkennen, der einer unterschiedlichen chemischen Umgebung der jeweiligen Cumarin-Chromophore nach Anregung, im Sinne unterschiedlicher Konformationen und möglicher Weise elektrischer Felder (*Stark-Effekt*) zugeordnet werden kann. [309][310] Für **Sys-3** ist neben dem Hauptsignal noch ein schwächeres Signal im spektralen Bereich des angeregten Zustands des Fluorol-Donors zu erkennen, welches aber in unmittelbarer Gegenwart des Cumarin-Akzeptors eine sehr stark verkürzte Lebensdauer besitzt im Vergleich zum isolierten Donor. So kann man im kurzen dargestellten Zeitfenster von nur wenigen Pikosekunden den Anstieg des Signals sehen und ein anschließendes Abfallen, nach dem das Maximum bei etwa 2 ps nach Anregung durchlaufen wird. Die vermeintliche Dynamik sämtlicher Signale im Bereich von etwa 0 – 1,5 ps kann dabei einer reduzierten Zeitauflösung durch die Küvettendicke und Küvettenfenster zugeschrieben werden, die sowohl Anregungs- als auch Abfragepuls gemeinsam überlappend über eine längere Strecke durchlaufen. Das frühe Abklingen des Donor-Signals in **Sys-3** kann in Analogie zum TRPL-Befund als zeitaufgelöster Energieübertrag auf den Akzeptor verstanden werden. Etwas widersprüchlich erscheint hingegen, dass innerhalb des Repetitionsfensters des Lasersystems in Lösung nicht wieder der relaxierte Gleichgewichtszustand erreicht wird, was anhand der übrigbleibenden Signal-Sockel bei negativen Zeiten ersichtlich wird. Diese Sockel sind simultan sowohl für das Ausbleichen des Grundzustands, als auch für die angeregte Spezies zu beobachten. Solch ein Sockel vor dem Zeitnullpunkt tritt jedoch

nicht in Erscheinung um 780 nm für **Sys-3**, was wiederum bedeutet, dass die Lebenszeit des angeregten Donors wesentlich verkürzt wird. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass hauptsächlich FRET von der Donor- zur Akzeptoreinheit für die Abnahme des angeregten Donor-Zustands verantwortlich ist. Der Ursprung dieser Langlebigkeit für alle drei Farbstoffe könnte in der teilweisen Ausbildung von Excimeren bzw. Exciplexen oder in thermischen Effekten begründet sein. [311][312] Diesem Effekt wurde aber nicht weiter nachgegangen. Etwaige Differenzen zu den TRPL-Messungen können in den Unterschieden der Methode selbst oder den unterschiedlichen Anregungsbedingungen zugeschrieben werden.

Kovalent an die ZnO-Nanostangen gebunden, zeigen alle drei Farbstoffe zusätzlich zu den in Lösung identifizierten elektronisch angeregten Zuständen je eine weitere spektrale Spezies nach Photoanregung. Diese neuen Absorptionsbanden können der Absorption durch den kationischen Zustand zugeordnet werden, der während des HET vom lichtangeregten Chromophor in die Halbleiteroberfläche auftritt. In *Abbildung 9.7* ist die HET-Dynamik der drei Verbindungen in einem 2 ps -Fenster im identischen Spektralbereich gegenübergestellt. Während die nun schnell abfallenden angeregten Zustände in etwa in denselben Bereichen wie in Lösung zu identifizieren sind, wobei eine leichte spektrale Verschiebung auf eine geänderten chemische Umgebung zurückzuführen ist, ist das Ausbleichen des Grundzustandes unterhalb von 500 nm nur noch für **Don-1** zu erkennen. Dies ist einerseits einer erschwerten Erfassung dieses Signals aufgrund einer starken Absorption durch die ZnO-Substrate selbst zuzuschreiben, andererseits wird dieses negative Signal für **Akz-2** und **Sys-3** durch einen entgegengesetzten Beitrag durch die Kationen überdeckt.

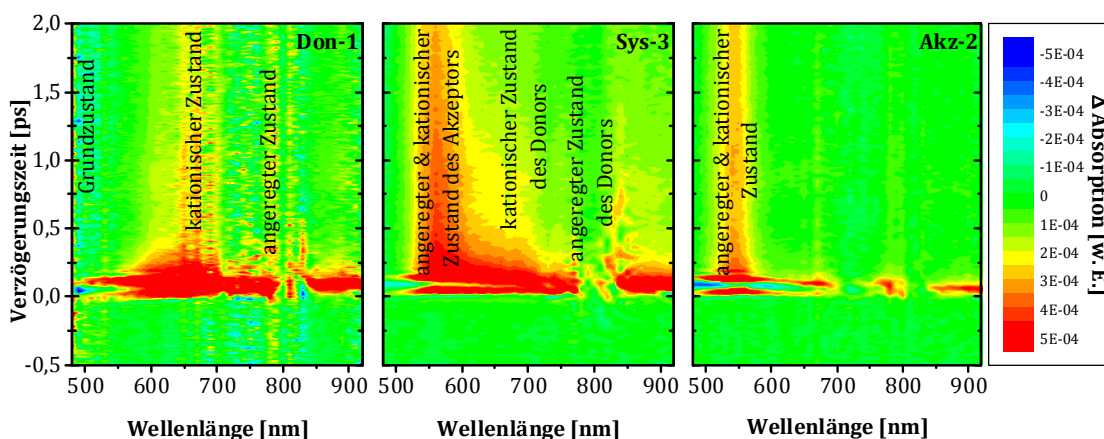


Abbildung 9.7: Transiente Absorptionsspektren von **Don-1** (links), **Sys-3** (mittig) und **Akz-2** (rechts) auf ZnO-Nanostangen-Feldern im UHV, dargestellt als farbkodierte 2D-Konturplots nach Anregung bei 430 nm .

Das Auftreten der langlebigeren Kationenabsorption, welche für **Don-1** um 680 nm und für **Akz-2** um 550 nm liegt, setzt dabei synchron mit dem Abklingen der angeregten Zustände ein, da die kationischen Zustände aus diesen „gespeist“ werden. Aufgrund der vergleichsweise schnelleren Ladungsträgerdynamik gegenüber den Lösungen sind auf Zinkoxid somit keine Signal-Sockel bei negativen Zeiten vorhanden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass alle Farbstoff/ZnO-Systeme innerhalb des Repetitionsfensters des Lasersystems wieder vollständig relaxieren. Das Auftreten

eines langlebigen Ausbleichens und einer kationischen Spezies für **Don-1** zeigen damit, dass der Donor in Abwesenheit eines geeigneten Akzeptors für FRET selbst zu einem HET befähigt ist, was nicht sonderlich überraschend erscheint. Allerdings wurde beim Design der Farbstoffe darauf geachtet, dass für den Donor-Chromophor ein FRET auf einen geeigneten Akzeptor wahrscheinlicher ist, als selbst einen HET zu vollziehen, in der Form, dass dieser über die Alkylkette nur schlecht elektronisch an den Phenyl-Carboxylanker angekoppelt ist. Dabei ist bekannt, dass C-C-Einfachbindungen weniger effektiv bei einem Elektronentransfer sind, als C=C-Doppelbindungen, aufgrund einer schlechteren elektronischen Ankopplung, welche auf elektronische Knotenebenen zwischen den sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen in Einfachbindungen zurückgeführt werden kann, während sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome in Doppelbindungen ohne Knotenebene eine gute Kopplung vermitteln. [287] Während die einzelnen Spezies für **Don-1** hinreichend separiert scheinen, kommt es für **Akz-2** zu einer spektralen Überlagerung von angeregtem und kationischem Zustand, teilweise auch zu einer leichten Überlagerung mit dem Grundzustand. Die spektrale Vermischung der elektronischen Zustände (*engl. „state mixing“*) erschwert dabei die Erfassung der Injektionsdynamik. **Sys-3** zeigt ein breites, verstärktes Absorptionsband, welches die spektralen Eigenschaften von **Don-1** und **Akz-2** beinhaltet. Dabei zeigen die Signale, die mit dem Donor in Verbindung gebracht werden können, innerhalb von **Sys-3** ein sehr schnelles Abklingen des Kations und kaum Anteile des angeregten Zustands. Die Gegenwart dieses verminderten kationischen Bandes deutet darauf hin, dass ein geringer Anteil der Fluorol-Donoren auch in Gegenwart der Cumarin-Akzeptoren immer noch selbst Elektronen in das ZnO-Substrat injiziert. Dies ist wahrscheinlich für Moleküle, für die ein FRET unter bestimmten Umständen nicht möglich ist, da diese entweder unvorteilhaft auf der ZnO-Oberfläche orientiert sind, so dass sie sich nicht an einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung beteiligen können oder der Akzeptor selbst nicht für FRET bereitsteht, da dieser durch Photonenabsorption selbst schon angeregt ist. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass eine gleichzeitige Photonenabsorption durch beide Chromophore innerhalb desselben Moleküls unter *AM 1,5 G*-Bedingungen (*vgl. Abschnitt 2.2*) als recht unwahrscheinlich angesehen werden kann, wobei diese Situation durch Laseranregung mit ihrer höheren Photonendichte durchaus eintreten kann, obwohl bei der Durchführung der Experimente stets auf eine größtmögliche Vergleichbarkeit mit realen Bedingungen geachtet wurde. Wie dem auch sei, stellt dieser alternative Ladungsfluss durchaus einen Vorteil des molekularen Antennensystems dar, da mehr Ladungen gesammelt werden können. Das Fehlen eines ausgeprägten angeregten Zustands und das beschleunigte Abklingen der Kationenabsorption lassen darauf schließen, dass auch auf der ZnO-Oberfläche FRET auf den Cumarin-Akzeptor der Haupt-Deaktivierungsprozess des Fluorol-Donors in **Sys-3** ist.

Für die Erfassung der Rekombinationsdynamik und für die Bestimmung der Injektionszeiten wurden Transienten mit hoher Zeitauflösung bei verschiedenen Wellenlängen aufgenommen, bei denen charakteristische Merkmale zu erkennen sind. Transienten bei 475 nm, 550 nm und 680 nm in einem 1,5 ns-Zeitfenster, die vorwiegend die Dynamik der Grundzustände und der Kationen wiedergeben, sind in *Abbildung 9.8(a-c)* gezeigt. Sowohl das gekoppelte FRET-System, als auch die beiden Referenzen zeigen im Bereich ihrer Grundzustandsabsorption bei 475 nm ein

langlebiges Ausbleichen nach instantanem Signalabfall. Dabei ist die Dynamik der drei Farbstoffe insgesamt sehr ähnlich, wobei **Don-1** zum Ende des Zeitfensters die langsamste Erholung zeigt, **Akz-2** und **Sys-3** hingegen ein fast identisches, schnelleres Rekombinationsverhalten offenbaren. Dies belegt, dass alle Farbstoffe injizieren. Die Rekombinationsdynamik spiegelt hier die elektronische Ankopplung der kationischen Spezies an den Halbleiter wider. Die schwächere Ankopplung des Fluorol-Chromophors zieht eine langsamere Rekombination mit dem injizierten Elektron nach sich, während in Anwesenheit des stärker gekoppelten Cumarin-Akzeptors dieser die Rekombination dominiert. Weiterhin kann angenommen werden, dass für **Sys-3** der Hauptbeitrag zur Injektion vom Cumarin-Akzeptor stammt oder das „Loch“ nach eventueller intramolekularer Ladungsverschiebung im Cumarin lokalisiert ist. Letzteres wird bei Betrachtung der Transienten bei einer Probe-Wellenlänge von 550 nm unwahrscheinlich. Diese zeigen einen sehr schönen Beweis dafür, dass prinzipiell beide Chromophore in **Sys-3** Elektronen ins Zinkoxid injizieren können. **Akz-2** und **Sys-3** weisen hier eine sehr ähnliche Injektionsdynamik auf, die zum größten Teil durch die Kationendynamik des Cumarins geprägt wird aber gerade noch im spektralen Bereich des Grundzustandes liegt, während **Don-1** etwas überraschend ein schwaches (und daher verrauschtes) Ausbleichen des Grundzustandes (GSB) offenbart, obwohl die stationären Spektren dies nicht unbedingt vermuten lassen. Das negative Signal für **Don-1** ist bei 550 nm nur zu erfassen, da es nicht wie bei **Akz-2** und **Sys-3** von den positiven Absorptionsbeiträgen der angeregten und kationischen Zustände der Cumaringruppen überlagert wird. Der Beitrag beider Chromophore zur Elektroneninjektion von **Sys-3** wird im „Nulldurchgang“ der Transiente bei etwa 100 ps ersichtlich. Während anfangs noch das starke, positive Signal des Cumarin-Akzeptors dominiert, welches dann aber schneller aufgrund von Rekombination abklingt, gewinnt das langanhaltende Ausbleichen des Fluorol-Donors zu späteren Zeiten die Oberhand und die Transiente wechselt zur negativen Absorption.

Bei einer Probe-Wellenlänge von 680 nm zeigen alle drei Farbstoffe das erwartete positive Absorptionsverhalten, wobei die Absorption von **Don-1** hier am stärksten ausgeprägt ist. Dies deckt sich gut mit der Annahme, dass es sich hierbei hauptsächlich um spektrale Anteile des Fluorol-Kations handelt. Diese Beiträge sind bei frühen Zeiten auch für **Sys-3** zu erkennen, allerdings zeigt hier der Vergleich mit **Akz-2**, dass der direkte Beitrag des Donors zur Injektion relativ gering ist und in der Konsequenz zu einer geringfügig schnelleren Rekombination zu führen scheint. Der selektive Vergleich dieser Transienten führt auch zu dem Schluss, dass das Gros der Elektronen vom Cumarin-Akzeptor aus in die Zinkoxidstrukturen injiziert wird.

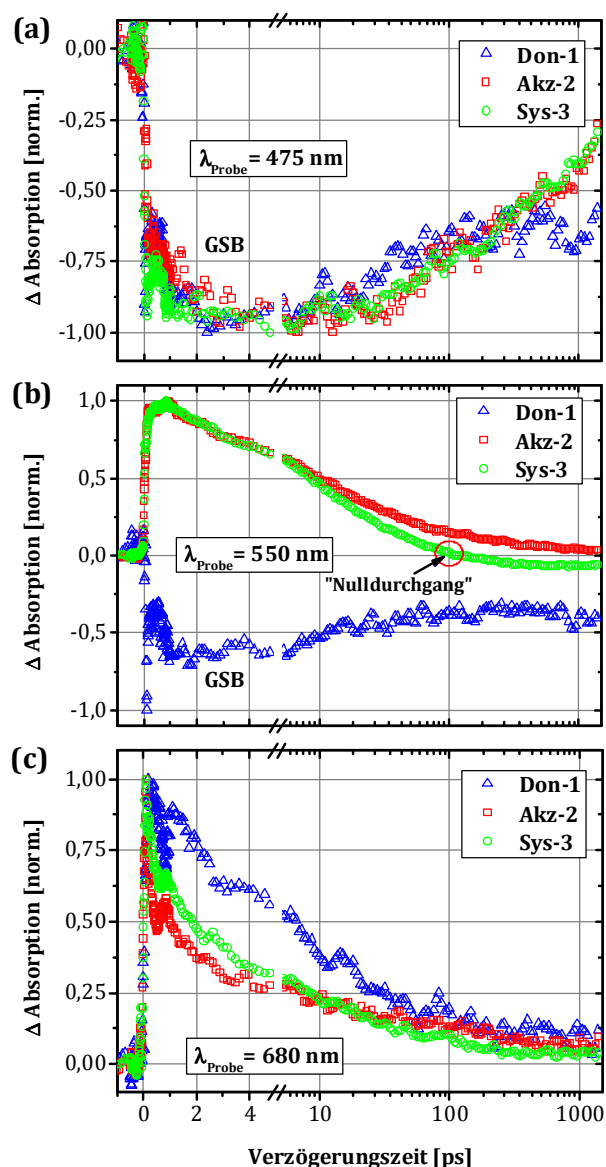


Abbildung 9.8: Transienten aus fs-TA-Messungen von **Don-1**, **Akz-2** und **Sys-3** auf ZnO-Nanostangen-Feldern im UHV bei 475 nm (a), 550 nm (b) und 680 nm (c) nach Anregung bei 430 nm.

Ein genauerer Blick auf die Ladungsträgerdynamik in einem frühen 5 ps-Zeitfenster deckt in den hochaufgelösten Transienten neben den kurzlebigen Oszillationen, die einem sogenannten „Coherent Artifact“ zugeordnet werden können, ein „Echo“ bei etwa 800 fs nach dem Zeitnullpunkt auf. Ursprung des *Coherent Artifacts* sind Phononen im Halbleitersubstrat, welche beim Durchgang von ultrakurzen Laserpulsen angeregt werden und im sub-Pikosekundenbereich oszillierend relaxieren. [313] Die Oszillationen sind in den 2D-Konturplots in *Abbildung 9.7* über einen weiten Spektralbereich bis zu einer Verzögerungszeit von etwa 200 fs als vermeintliche Absorptionsänderung zu erkennen, welche für diese Art Messung nur aufwändig zu korrigieren wäre. Aufgrund der erhöhten Absorptionseigenschaften der ZnO-Nanostangen-Felder im spektralen Anregungsbereich (siehe *Abbildung 6.9*) ist dieser

Effekt recht stark ausgeprägt. Während sich dieses Störsignal in den Transienten aufgrund seiner Reproduzierbarkeit hinreichend über eine Referenzmessung an einer vergleichbaren, ungefärbten Elektrode unter identischen Anregungsbedingungen korrigieren lässt und daher in *Abbildung 9.9(a-c)* weitestgehend eliminiert ist, wird das Echo, welches in Form eines zweiten Signalanstiegs bei etwa 800 fs sichtbar wird, einer zweiten Anregung durch einen teilweise am Glassubstrat reflektierten Anregungspuls zugeschrieben. Dieses Phänomen tritt nur bei den gefärbten ZnO-Nanostangen-Feldern auf und wird mit den lichtleitenden Eigenschaften der Halbleitermorphologie in Verbindung gebracht. Anders als die mesoporösen Kolloidschichten ermöglichen die linearen Strukturen ein nahezu ungehindertes Vordringen der Laserpulse bis zum senkrecht ausgerichteten Glassubstrat, an dessen Grenzflächen dann eine erhöhte Reflexion auftreten kann. Eine Bestimmung der Injektionsdynamik konnte trotz dieses Echos durch Konstruktion der Kationendynamik nach der „Global Fitting Routine“, welche auch bei den Semi-Squarainen in *Abschnitt 7.4.2* zum Einsatz kam und dort erklärt ist, erfolgreich durchgeführt werden. Hierzu wurde dynamisch ein zweiter, verzögerter Anregungspuls reduzierter Intensität in die Kreuzkorrelation eingefaltet, um die angenommene Situation nachzustellen. Das überzeugende Ergebnis dieser globalen Anpassungen ist in *Abbildung 9.9* jeweils als schwarze Kurve dargestellt, welche die tatsächlichen Dynamiken in guter Übereinstimmung wiedergeben. Der Zerfall der angeregten Zustände ist orange illustriert und der zuvor durch *state mixing* verschleierte Verlauf der Kationendynamik grün.

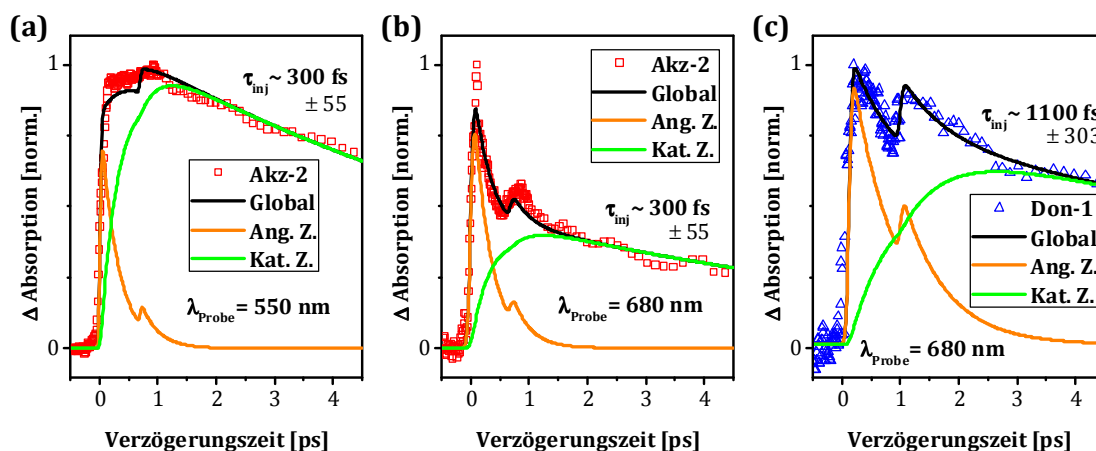


Abbildung 9.9: Injektionsdynamik aus fs-TA-Messungen von **Akz-2** bei 550 nm (a), 680 nm (b) und von **Don-1** bei 680 nm (c) auf ZnO-Nanostangen-Feldern im UHV mit je separierter Dynamik für die angeregten Zustände (orange) und die Kationen (grün) aus der „Global Fitting Routine“ (schwarz).

Für die Injektionsdynamik von **Akz-2** konnten die Transienten bei 550 nm (a) und 680 nm (b) herangezogen werden unter der Annahme, dass der geringe Beitrag eines eventuell darunterliegenden Signals vom Ausbleichen des Grundzustandes bei 550 nm im betrachteten Zeitfenster keine ausgeprägte Dynamik zeigt und quasi konstant bleibt. Die Bestimmung der Injektionsdynamik für **Don-1** erfolgte nur mittels der Transiente bei 680 nm, da die Transiente bei 550 nm hauptsächlich ein Ausbleichen zeigt. Die Zeitauflösung betrug bei 550 nm etwa 50 fs, bei 680 nm etwa 100 fs FWHM

Kreuzkorrelationsbreite. Nach diesem Modell zeigt die elektronisch besser angekoppelte Akzeptor-Referenz eine Injektionszeit von ~ 300 fs, während die schwächer angekoppelte Donor-Referenz mit ~ 1100 fs ins Zinkoxid injiziert. Die ermittelten ultraschnellen Injektionszeiten der beiden elektronisch verschieden stark angekoppelten Referenz-Chromophore liegen in einem Bereich, den man typischerweise für vergleichbare Farbstoff/Zinkoxid-Systeme beobachtet. [314] Dabei spiegelt die Relation zwischen den Injektionszeiten von **Don-1** und **Akz-2** gut die unterschiedlichen Kopplungsverhältnisse zum Halbleiter wider.

Für **Sys-3** ist eine analoge Bestimmung aufgrund einer gesteigerten Anzahl von zu berücksichtigenden Fit-Parametern nicht mit derselben Präzision möglich und scheint wenig sinnvoll, da quasi beliebige Injektionszeiten aus den vielfältigen Beiträgen der beteiligten Donor- und Akzeptor-Spezies generiert werden können. Es ist aber anzunehmen, dass die in **Sys-3** vereinten Donor- und Akzeptor-Gruppen einer ähnlichen Injektionsdynamik folgen wie im isolierten Fall. Ein Indiz dafür ist die Tatsache, dass die Dynamik von **Sys-3** einer Überlagerung von **Don-1** und **Akz-2** folgt, wobei der Anteil des Cumarin-Akzeptors gegenüber des Fluorol-Donors als dominant angesehen werden kann, da der FRET-Pfad gegenüber dem direkten Injektions-Pfad bevorzugt ist, wie weiter oben bereits diskutiert. Die „Mischdynamik“ für die Elektroneninjektion von **Sys-3** sollte daher bei ähnlichen Injektionszeiten liegen wie bei **Akz-2**, wobei eine vermeintlich langsamere Injektion diagnostiziert werden könnte aufgrund des zusätzlichen Beitrags der langsameren Donor-Injektion.

Ein Vergleich der Injektionszeiten von **Akz-2** und **Sys-3** wird über komplementäre Terahertz-Messungen möglich, welche hier die Ankunft photoinjizierter Elektronen im Zinkoxid nachweisen und damit die Generation freibeweglicher Elektronen durch Anregung von Leitungsbandübergängen. Während bei vergleichbaren Farbstoff/TiO₂-Systemen der Aufbau der Kationenabsorption aus fs-TA-Messungen quasi synchron mit dem Aufbau der Photoleitfähigkeit aus OOTP-Messungen zusammenfällt, wird für ZnO-basierte Hybridsysteme im Allgemeinen eine „verspätete“ Ankunft freier Elektronen im Halbleiter beobachtet, da die Elektroneninjektion hier über eine Art Zwischenzustand verläuft. Für an TiO₂ chemisorbierte Perylenderivate wurden Anzeichen für einen Injektionsprozess über Oberflächenzustände gefunden, welche durch Adsorbate verursacht werden, bevor die Elektronen frei in das Leitungsband delokalisieren können. [315][316] Dies kann zwar auch als ein schrittweiser Injektionsmechanismus angesehen werden, allerdings kann die Elektronenabsorption für gefärbtes TiO₂ innerhalb weniger Femtosekunden detektiert werden, [117] was um Größenordnungen schneller ist als für vergleichbare ZnO-Systeme. [317][318][319][320] Obwohl also auch für andere Halbleitermaterialien Indizien für kurzlebige Zwischenzustände auftreten, sind die Lebenszeiten dieser für Zinkoxid besonders ausgeprägt und damit die Auswirkungen auf mögliche Rekombinationsverluste potenziell hoch. Die Natur dieses Zwischenzustands wird dabei nicht direkt mit den Materialeigenschaften des Zinkoxids selbst erklärt, sondern einerseits mit einer schrittweisen Injektion über die Ausbildung eines Exciplexes zwischen dem angeregten Zustand des Farbstoffs und der ZnO-Oberfläche, [318] andererseits mit Coulomb-Anziehung zwischen dem positiv geladenen Farbstoff-Kation und dem oberflächennahen injizierten Elektron, [317] und mit einer Injektion in Farbstoff-induzierte, lokalisierte Oberflächenzustände. [319] Wie dem auch immer

sei, stehen hier weder die Ursachen der Unterschiede zwischen den mit verschiedenen Methoden ermittelten Injektionszeiten, noch die absoluten Injektionszeiten ins Zinkoxid selbst im Mittelpunkt. Die OPTP-Messungen sollen an dieser Stelle vielmehr dazu beitragen, etwaige Unterschiede in der Injektionsdynamik zwischen dem FRET-System und seinen Referenzen aufzudecken und die Beiträge der Donor- und Akzeptor-Bausteine zu belegen. Der Aufbau photoinduzierter THz-Absorption ist ein direkter Nachweis für eine Elektroneninjektion des jeweiligen Absorbers, sofern sichergestellt ist, dass der Halbleiter selbst keiner direkten Band-Band-Anregung unterliegt.

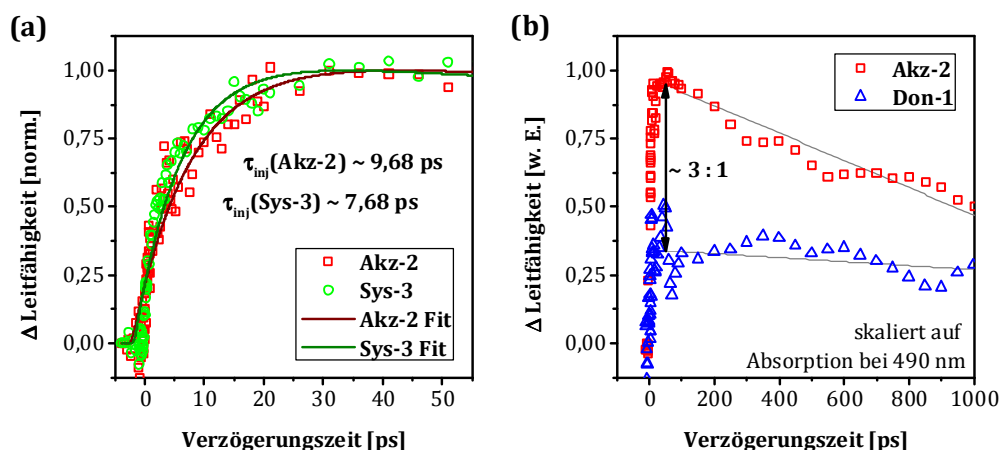


Abbildung 9.10: Transienten aus OPTP-Messungen im Vakuum. (a) zeigt den ähnlichen Aufbau der ZnO-Photoleitfähigkeit von **Akz-2** und **Sys-3** mit monoexponentiellen Anpassungen. (b) zeigt den direkten Beweis der Elektroneninjektion für **Don-1** und stellt die Leitfähigkeitsbeiträge der individuellen Referenzen gegenüber.

Der sehr ähnliche Aufbau der Pump-induzierten Photoleitfähigkeit von **Akz-2** und **Sys-3** ist in *Abbildung 9.10(a)* illustriert. Die beiden Injektionsdynamiken wurden für einen einfacheren Vergleich jeweils monoexponentiell angepasst. Während die Dynamik von **Akz-2** ziemlich präzise einem monoexponentiellen Anstieg folgt, lässt sich die Dynamik von **Sys-3** nicht so gut monoexponentiell beschreiben. Diese zeigt vielmehr ein bi-exponentielles Ansteigen, was in einem leichten Abknicken des normierten Kurvenverlaufs bei etwa 70% der Signalamplitude sichtbar wird, was wiederum auf zwei unterschiedliche Injektionspfade hindeutet. Diese könnten spekulativ dem Fluorol-Donor und dem Cumarin-Akzeptor zugeordnet werden. Im Rahmen dieser Arbeit ist es allerdings das einzige Mal, dass die OPTP-Dynamik nicht einem monoexponentiellen Anstieg folgt, so dass diese Interpretation durchaus sinnvoll erscheint. Andererseits zeigt die binäre Squarainmischung (*vgl. Abschnitt 8.2*) keine Abweichung vom monoexponentiellen Verhalten, was in diesem Fall aber durch eine nicht hinreichende Zeitauflösung verdeckt bleiben könnte. Wie dem auch sei, eine bi-exponentielle Anpassung von **Sys-3** erfolgte aufgrund einer besseren Vergleichbarkeit mit **Akz-2** nicht, und beide Verbindungen zeigen einen sehr ähnlichen Aufbau der Photoleitfähigkeit, wobei **Sys-3** aufgrund der Fit-Problematik geringfügig schneller erscheint. Mit Injektionszeiten von etwa 9,7 ps und 7,7 ps fallen diese etwa eine Größenordnung langsamer aus als die für **Don-1** und **Akz-2** ermittelten Kationen-Dynamiken, so dass auch hier eine verzögerte Ankunft der freien

Elektronen beobachtet wird und der Injektionsprozess über eine Art Zwischenzustand verlaufen muss. Eine hinreichend hohe Auflösung des Leitfähigkeitsaufbaus für die isolierte Donor-Referenz auf der Zinkoxidelektrode war aufgrund der reduzierten Absorption im adressierbaren Spektralbereich des OPTP-Setups bei 490 nm und des daraus resultierenden Signal-zu-Rausch-Verhältnisses leider nicht möglich. Nichtsdestotrotz belegt das bloße Vorhandensein einer lichtinduzierten Photoleitfähigkeit die Elektroneninjektion von **Don-1**. Für eine Abschätzung der Beiträge der in **Sys-3** vereinten Donor- und Akzeptor-Gruppen werden die individuellen Signalamplituden von **Don-1** und **Akz-2** in *Abbildung 9.10(b)* gegenübergestellt. Hierzu wurden die absoluten Leitfähigkeiten bzgl. des Absorptionsverhaltens der beiden Referenzen auf ZnO bei 490 nm skaliert. In einer groben Abschätzung ergibt sich damit für **Akz-2** ein etwa dreimal höherer Beitrag als für **Don-1**, wenn kein FRET mangels eines geeigneten Partners erfolgen kann. In entsprechender FRET-Nachbarschaft - wie in **Sys-3** - sollte der direkte Elektronenbeitrag des Fluorol-Donors erheblich geringer ausfallen. In Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge sind sowohl die Donor- und Akzeptor-Referenzen **Don-1** bzw. **Akz-2**, als auch das gekoppelte FRET-System **Sys-3** zur Elektroneninjektion in die Zinkoxidstrukturen befähigt.

9.4 Schlussfolgerung

Ein neuartiges bichromophores Farbstoffantennen-Modellsystem mit FRET-Fähigkeit basierend auf rein organischen Absorbern wurde entwickelt und mit spektroskopischen Methoden charakterisiert. Die komplementär absorbierenden Fluorol- und Cumarin-Chromophore wurden hierin kovalent an einen zentralen Gerüst/Ankerbaustein gebunden. Das Energietransfer-Verhalten innerhalb dieses Donor-Akzeptor-Systems und die Effizienz der photoinduzierten Elektroneninjektion in ZnO-Nanostangen wurden über den Vergleich mit den entsprechenden Referenzfarbstoffen untersucht. Dabei offenbarte das gekoppelte System in Lösung trotz nicht optimal abgestimmter Absorptionsbanden eine nahezu 100%ige FRET-Effizienz, was über stationäre und zeitaufgelöste Fluoreszenz-Auslöschung und über Transiente Absorptions-Messungen sichtbar wurde. Der Energietransfer konnte hierin im niedrigen Pikosekundenbereich verfolgt werden. Die Carboxylankergruppe des Benzoessäure-basierten Gerüstbausteins vermittelte eine stabile kovalente Bindung des Systems zur ZnO-Oberfläche und damit eine gute elektronische Kopplung für den Cumarin-Akzeptor. Gleichzeitig wurde durch die Kopplungsstrategie am zentralen Phenylgerüst eine elektronische Entkopplung des Fluorol-Donors gewährleistet und damit eine Betonung des FRET-Pfades gegenüber einer direkten Injektion ermöglicht. Gebunden an die ZnO-Oberfläche zeigte das System eine reduzierte aber immer noch deutliche FRET-Aktivität. Hier konnte dafür ein direkter HET in die ZnO-Strukturen vom Donor als zusätzlicher Injektionsbeitrag über TA- und OPTP-Messungen nachgewiesen werden. Diese direkte Injektion wird für Donoren wahrscheinlich, die aus verschiedenen Gründen selbst nicht an einem FRET partizipieren können, und stellt einen willkommenen, alternativen Ladungsfluss dar. Dabei verlief die ultraschnelle Injektion (über den FRET-Pfad) vom Akzeptor etwa dreimal so effizient. Insgesamt konnte für das gekoppelte Modellsystem gegenüber den Einzelfarbstoffen

eine klare Absorptionssteigerung mit einer höheren Konversionseffizienz evaluiert werden. Der Ansatz, mehrere Chromophore unter der Beteiligung von FRET in einem Molekül zu vereinen, ist durchaus vorteilhaft gegenüber klassischer Ko-Sensibilisierungs-Strategien und birgt das Potenzial für effizientere DSCs in sich.

10 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Ladungsträgerdynamik an organisch/anorganischen Hybridgrenzflächen in Farbstoffsolarzellen anhand neuer Absorber-Konzepte mit verschiedenen stationären und zeitaufgelösten spektroskopischen Methoden untersucht. Dabei sind vergleichbare, heterogene Hybridgrenzflächen und die dort ablaufenden Elektronentransferprozesse von großer Relevanz für die molekulare Elektronik im Allgemeinen. Die Charakterisierung der Farbstoff/Halbleiter-Grenzflächen selbst und der lichtinduzierten Ladungsträger-Erzeugung, -Trennung und der frühen -Rekombination standen im Mittelpunkt dieser Arbeit. Dabei wurde die chemische Umgebung des Interfaces durch vielfältige, praxisnahe Einflüsse variiert und Auswirkungen auf die Ladungsträgerdynamik diskutiert, um ein tieferes Verständnis für die physikalische Grenzflächen-Chemie zu erlangen. Die Dynamik wurde hauptsächlich mittels zweier komplementärer Ultrakurzzeit-Methoden auf der Femtosekunden-Zeitskala verfolgt, die mit der Transienten Absorption (TA) einen Zugang zu diesen Elektronentransferprozessen aus der Perspektive des Farbstoffes, und mit der THz-Spektroskopie (OTPD) aus der Perspektive des Halbleiters ermöglichten. Die initiale Elektroneninjektion vom diskreten Energieniveau des molekularen Farbstoff-Donors in das Leitungsbandkontinuum des Halbleiter-Akzeptors ließ sich hierin als lichtinduzierter, heterogener Elektronentransfer nach der *Marcus-Theorie* beschreiben. Für ein vollständigeres Bild wurde die Dynamik mit Erkenntnissen aus verschiedenen stationären Charakterisierungen verknüpft und mit Zellparametern von Farbstoffsolarzellen in Verbindung gebracht.

Mit den sogenannten Semi-Squarainen wurde eine vollkommen neue Klasse von rein organischen Farbstoffen mit Donor- π -Akzeptor-Prinzip durchleuchtet. Als essentielles Merkmal dieser Farbstoffe stellte sich die neuartige Acyloin-Ankergruppe heraus, die integraler Bestandteil des chromophoren Quadratsäure-Akzeptors ist. Für eine Serie von drei Semi-Squarain-Farbstoffen mit ansteigendem Donor- π -Akzeptor-Charakter durch die Einführung stärkerer Elektronen-Donorgruppen an das Indol-basierte Donor-Grundgerüst wurde die überaus starke elektronische Kopplung der Farbstoff/Anker-Einheiten zum TiO_2 -Leitungsbandkontinuum demonstriert. Die Stärke dieser Kopplung dominierte hierin die Injektionseigenschaften. Die Semi-Squaraine offenbarten ultraschnelle Elektroneninjektionen mit Injektionszeiten zwischen ~ 50 fs und ~ 250 fs. Verglichen mit den Abklingzeiten nicht-injizierender angeregter Farbstoffmoleküle, erfolgte die Injektion um Größenordnungen schneller, sodass eine effiziente Injektion geschlussfolgert wurde. Um die Injektionstriebkraft einzuschätzen zu können, wurden die elektronischen Bandanpassungen der TiO_2 /Semi-Squarain-Grenzflächen konstruiert. Mit einem Energieüberschuss von etwa 200 – 300 meV zwischen Leitungsbandminimum und den elektronisch angeregten Zuständen fiel die Triebkraft der drei Semi-Squaraine für eine effiziente Elektroneninjektion vergleichsweise gering aus. Diese kleinen Werte repräsentierten nahezu perfekte Energieanpassung mit sehr geringen Energieverlusten beim Injektionsprozess. Dabei verursachte die Einführung größerer Donoreinheiten an das Indol-Gerüst einen höheren Energieüberschuss, wobei gleichzeitig eine Verlangsamung der Injektion erfolgte, was mit einer höheren Reorganisationsenergie

und einer etwas schwächeren Kopplung für die erweiterten Farbstoffmoleküle in Verbindung gebracht werden konnte. Dahingegen wiesen die beiden größeren Vertreter innerhalb der Serie Vorteile bezüglich der Absorptions-Stärke und des Absorptionsspektrums auf, bei gleichzeitig reduziertem Farbstoffeinsatz, sodass die geringfügigen Energie- und Dynamik-Nachteile insgesamt als quasi vernachlässigbar eingestuft werden konnten. Ein Nachteil der Semi-Squaraine stellte ihre photochemische Instabilität in Lösung dar.

Die Semi-Squaraine offenbarten eine recht heterogene TiO_2 -Oberflächenbelegung nach der nass-chemischen Färbeprozedur, mit individuell unterschiedlich stark gekoppelten Molekülen. Allerdings konnte die Formation von Aggregaten, sowohl im gelösten, als auch im adsorbierten Zustand, ausgeschlossen werden. Eine Reduzierung der Oberflächenfarbstoffdichte durch stärkeres Waschen der gefärbten Photoelektroden oder der Einsatz von DCA als Ko-Adsorbat führte zu einer homogenen Verteilung mit vorzugsweise stark gekoppelten Farbstoffmolekülen. Diese Ausdünnung, welche hauptsächlich mit dem Verlust nur schwachgekoppelter und damit potenziell ineffizient injizierender Absorbermoleküle einherging, führte im Mittel zu einer geringfügig beschleunigten Elektroneninjektion. Hierbei konnte keine signifikante Änderung in der elektronischen TiO_2 /Semi-Squarain-Bandanpassung in Abhängigkeit einer geänderten Oberflächensituation bestätigt werden. Insgesamt zeigten die über die Acyloin-Ankergruppe elektronisch stark gekoppelten Semi-Squaraine eine von der chemischen Nachbarschaft weitestgehend unbeeindruckte ultraschnelle Injektionsdynamik. Dem hingegen reagierte die Rekombinationsdynamik empfindlich auf ko-adsorbiertes DCA bzw. eine veränderte Farbstoffbelegung, was sich in einer Retardierung der Rekombination mit reduzierter Farbstoffdichte äußerte. Inwieweit dieser Effekt auf einer direkten Wechselwirkung mit DCA oder nur auf einer durch konkurrierendes DCA reduzierten Farbstoffbelegung beruhte, konnte nicht separiert werden, er blieb aber auch unter Zellbedingungen in einer Lösungsumgebung erhalten. Die leichte Erhöhung der Leerlaufspannung mit ko-adsorbiertem DCA in Semi-Squarain-DSCs konnte somit hauptsächlich einer verminderten Rekombinationsdynamik zugeschrieben werden. Dabei führte der Kontakt der TiO_2 /Semi-Squarain-Grenzfläche zum organischen Lösungsmittel als Hauptbestandteil eines flüssigen Elektrolyten im Vergleich zum Vakuum zu einer Verlangsamung der Rekombinationszeiten um etwa eine Größenordnung. Die Rekombinationsretardierung konnte hier mit einer Absättigung von Oberflächenfehlstellen in den Halbleiterstrukturen durch das Lösungsmittel in Verbindung gebracht werden, welche maßgeblich in den Rekombinationsprozess involviert sind.

In einem Ko-Sensibilisierungsansatz mit einer binären, rein organischen Farbstoffmischung aus einem Semi-Squarain mit einem komplementär absorbierenden Squarain mit klassischer Carboxylankergruppe konnte gezeigt werden, dass eine Absorberspezies von der anderen profitieren kann, obgleich sie in direkter Konkurrenz um die limitierten Bindungsstellen auf der Halbleiteroberfläche stehen. Trotz einer reduzierten Gesamtabsorbermenge konnte hier eine Steigerung der Zelleffizienz um etwa 20% beobachtet werden. Dabei konnten keine direkten Wechselwirkungen zwischen den beiden injizierenden Spezies bei gleichzeitiger Adressierung festgestellt und eine von der Nachbarschaft unbeeinflusste

Injektionsdynamik für den Semi-Squarain-Farbstoff geschlussfolgert werden. Die Effizienzsteigerung des Devices konnte hier mit einer effizienteren Injektion des zur Aggregation neigenden Squarain-Farbstoffes in Übereinklang gebracht werden. In der Nachbarschaft des Semi-Squarains wurden die Aggregatdomänen des breit absorbierenden Squarains teilweise aufgebrochen, was zu einer etwas schnelleren Injektion und zu einer reduzierten Deaktivierungsrate führte. Aufgrund des relativ geringen Semi-Squarain-Anteils auf der TiO_2 -Oberfläche war der Beitrag durch die Aggregat-brechende Wirkung höher einzuschätzen, als der direkte Konversionsbeitrag selbst. Die gesteigerte Zelleffizienz der binären Mischung ging auf den höheren Kurzschlussstrom zurück als direkte Konsequenz des erhöhten IPCE im gesamten Absorptionsbereich des Squarains.

Mit einem rein organischen, bichromophoren Farbstoffantennen-Modellsystem wurde eine elegante Variation der klassischen Ko-Sensibilisierung mit erweiterten Absorptionseigenschaften bei gleichzeitiger FRET-Fähigkeit und verminderter Ankerproblematik vorgestellt. In diesem unimolekularen Ansatz wurden zwei komplementär absorbierende Fluorol- und Cumarin-Chromophore kovalent an einen zentralen Gerüst/Ankerbaustein gebunden, welcher seinerseits die Bindung an den Halbleiter sicherstellte. Das Energietransfer-Verhalten innerhalb dieses Donor-Akzeptor-Systems und die Effizienz der photoinduzierten Elektroneninjektion in ZnO -Nanostangen wurden über den Vergleich mit den entsprechenden Referenzfarbstoffen verfolgt. Das gekoppelte System zeigte in Lösung einen nahezu quantitativen FRET im niedrigen Pikosekundenbereich. Die Carboxylankergruppe am zentralen Phenylgerüst vermittelte eine stabile kovalente Bindung des Systems zur ZnO -Oberfläche und damit eine gute elektronische Kopplung für den Cumarin-Akzeptor. Gleichzeitig wurde durch die Kopplungsstrategie eine elektronische Entkopplung des Fluorol-Donors gewährleistet und damit der FRET-Pfad gegenüber einer direkten Injektion begünstigt. Bei synchroner Adressierung der Donor- und Akzeptor-Antennen zeigte das System, gebunden an die ZnO -Oberfläche, immer noch eine deutliche aber etwas reduzierte FRET-Aktivität. Hier konnte dafür ein direkter HET in die ZnO -Strukturen vom Donor als zusätzlicher Injektionsbeitrag nachgewiesen werden. Diese direkte Injektion wurde Donoren zugeschrieben, die an der ZnO -Oberfläche aus verschiedenen Gründen selbst nicht an einem FRET partizipieren konnten, und stellte einen willkommenen, alternativen Weg der Ladungssammlung dar. Hierin verlief die ultraschnelle Injektion (über den FRET-Pfad) vom Akzeptor etwa dreimal so effizient. Insgesamt konnte für das gekoppelte Modellsystem gegenüber den Einzelfarbstoffen eine klare Absorptionssteigerung mit einer höheren Konversionseffizienz evaluiert werden. Wünschenswert wäre bei einer Weiterentwicklung dieses Prototyps eine deutliche spektrale Separation der Donor und Akzeptor-Einheiten.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die Ultrakurzzeit-Spektroskopie einen wertvollen Beitrag zum Gesamtverständnis organisch/anorganischer Hybridgrenzfläche zu leisten vermag und sich die experimentellen Anforderungen durchaus auf reale Bedingungen übertragen lassen.

11 Anhang

11.1 BET-Daten / Kalibrierkurven für Desorption

Tabelle 11.1: Statistische Daten aus der BET-Bestimmung für die Charakterisierung der Porösität der kolloidalen TiO₂-Elektroden aus dem Siebdruck mit der unverdünnten Standard-Paste.

	BET-surface (m ² /g)	Poresize d (nm)	Particle Size r (nm)	porosity (%)	Adsorption pore volume (cm ³ /g)
Sample 1	62	33	12,7	60	0,396348
Sample 2	58	27	13,6	60	0,395556

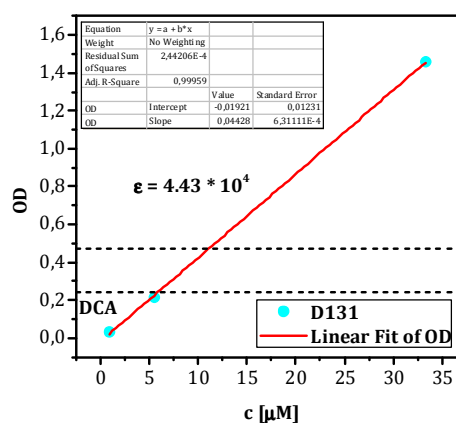
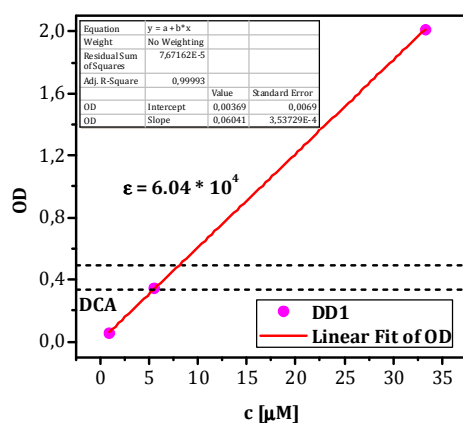
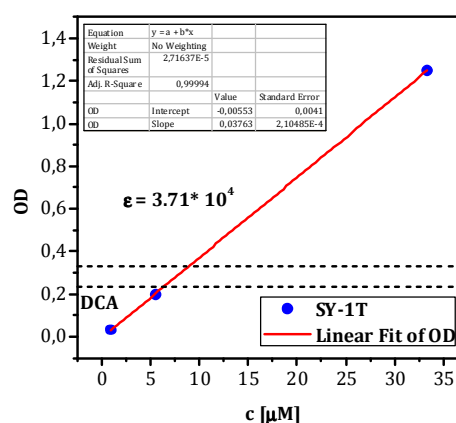
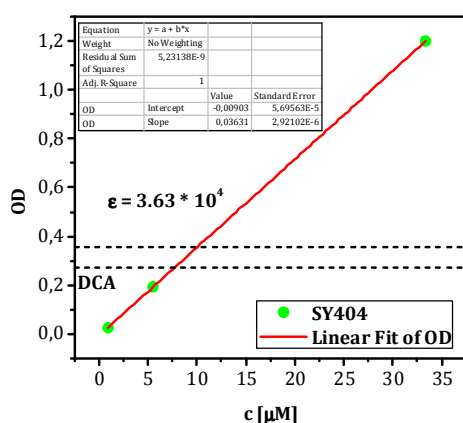


Abbildung 11.1: Kalibrierkurven für die Desorptionsexperimente in einer Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAOH)/Methanol-Lösung (1:1) für alle Semi-Squaraine und den Referenzfarbstoff.

11.2 Theoretische Berechnungen

Ausgabe aus den Berechnungen gemäß *Abschnitt 7.1*:

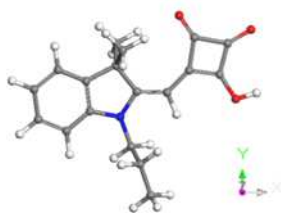
```

parameters
Calculate                optimize
Opt_energy_convergence  2.0000e-005
Opt_gradient_convergence 4.0000e-003 A
Opt_displacement_convergence 5.0000e-003 A
Opt_iterations           50
Opt_max_displacement     0.3000 A
Initial_hessian          improved
Symmetry                 on
Max_memory               2048
Electronic parameters
Spin_polarization       restricted
Charge                  0
Basis                   dnp
basis_version           basfile_v4.4
Pseudopotential         none
Functional              blyp
Aux_density             octupole
Integration_grid        medium
Occupation              fermi
Cutoff_Global           3.3000 angstrom
Scf_density_convergence 1.0000e-005
Scf_charge_mixing       0.2000
Scf_iterations          50
Scf_diis                6 pulay
Cosmo                   ibs
COSMO_Dielectric        37.5000
Optical properties
Tddft                  12
Tddft_xc                singlet_alda

SY404 in ACN
Dipole moment vectors (au):
      x              y              z
electronic:  -126.533421  -128.812696  18.157881
nuclear:     123.884387   124.462401 -18.353837
net:         -2.649033   -4.350295  -0.195956
dipole magnitude:  5.09714 au    12.9558 debye

Dipole moment vectors in initial coordinates (au):
      x              y              z
net:     -2.649033   -4.350295  -0.195956

```



Energy of molecular orbitals

```

Energy of Highest Occupied Molecular Orbital  -0.17239Ha   -4.691eV
Energy of Lowest Unoccupied Molecular Orbital -0.09185Ha   -2.499eV

HOMO is orbital number  79
LUMO is orbital number  80

```

state	eigenvalue (au)	occupation (ev)
-------	--------------------	--------------------

77	+	77	a	-0.217942	-5.930	2.000
78	+	78	a	-0.190654	-5.188	2.000
79	+	79	a	-0.172393	-4.691	2.000
80	+	80	a	-0.091847	-2.499	0.000
81	+	81	a	-0.065795	-1.790	0.000
82	+	82	a	-0.037299	-1.015	0.000

TDDFT excitations singlet_alda: 10 lowest excitations

KS-ex[Ha]	0.0806	0.0989	0.1069	0.1253	0.1264	0.1308	0.1330
0.1484	0.1514	0.1528					
KS-ex[eV]	2.19	2.69	2.91	3.41	3.44	3.56	3.62
4.04	4.12	4.16					
transition	79 80	78 80	79 81	78 81	77 80	76 80	79 82
83	78 82	77 81					

TD-ex[Ha]	0.1021	0.1134	0.1173	0.1310	0.1314	0.1408	0.1422
0.1514	0.1565	0.1605					
TD-ex[eV]	2.78	3.09	3.19	3.57	3.58	3.83	3.87
4.12	4.26	4.37					
TD-ex[nm]	446.	402.	388.	348.	347.	324.	320.
301.	291.	284.					
TD-ex[kk]	22.4	24.9	25.8	28.8	28.8	30.9	31.2
33.2	34.3	35.2					

f_osc	0.000785	0.677446	0.016117	0.000061	0.008787	0.035198	0.162549
0.000181	0.002054	0.000009					
f_osc	7.85E-04	6.77E-01	1.61E-02	6.07E-05	8.79E-03	3.52E-02	1.63E-01
04	2.05E-03	8.62E-06					

transition	eigenvectors: (components larger than 0.10000 [p5])						
75	80	2166.	-194.	-4.	-1405.	-94.	104.
1418.	-188.	99696.					-61.
76	80	-142.	-4853.	1478.	-833.	-80396.	-41118.
403.	1129.	-191.					-36389.
77	80	622.	29755.	-331.	-445.	-42666.	-3585.
460.	-1251.	314.					73382.
78	80	99731.	-5589.	-140.	2791.	-364.	-58.
502.	-32.	-2001.					897.
79	80	5658.	93865.	5548.	22.	7051.	3218.
384.	1586.	-102.					-24058.
76	81	-7.	-694.	7784.	-240.	-267.	-984.
6.	-88754.	-312.					1094.
77	81	117.	4352.	-23318.	1253.	46.	103.
25.	-45613.	184.					-6871.
78	81	2781.	-121.	-1157.	-99850.	981.	76.
382.	-314.	-1456.					-40.
79	81	118.	4264.	-96047.	822.	-320.	-982.
49.	3506.	-40.					-1154.
77	82	34.	103.	583.	-4.	-75.	18826.
1004.	-169.	-81.					-1243.
78	82	549.	-236.	-72.	-394.	-72.	-1527.
99965.	3.	1349.					556.
79	82	184.	4453.	664.	324.	40174.	-87430.
1229.	180.	122.					15656.
76	83	65.	1110.	494.	19.	2910.	12670.
448.	-534.	-101.					-1095.
79	83	174.	2765.	1920.	-37.	5263.	-4901.
72.	610.	532.					-46490.

Summary of 12 lowest TDDFT excitations

From	To	TD-ex[eV]	KS-ex[eV]	TD-ex[nm]	KS-ex[nm]	[Ha]	f_osc	overlap
78	-> 80	2.78	2.19	446.	566.	0.102084	0.000785	0.40
79	-> 80	3.09	2.69	402.	461.	0.113416	0.677446	0.71
79	-> 81	3.19	2.91	388.	426.	0.117344	0.016117	0.47
78	-> 81	3.57	3.41	348.	364.	0.131020	0.000061	0.48
76	-> 80	3.58	3.44	347.	360.	0.131423	0.008787	0.45
79	-> 82	3.83	3.56	324.	348.	0.140756	0.035198	0.46
77	-> 80	3.87	3.62	320.	343.	0.142244	0.162549	0.67
78	-> 82	4.12	4.04	301.	307.	0.151439	0.000181	0.08
76	-> 81	4.26	4.12	291.	301.	0.156460	0.002054	0.17
75	-> 80	4.37	4.16	284.	298.	0.160487	0.000009	0.36
77	-> 81	4.51	4.28	275.	290.	0.165893	0.029438	0.41
79	-> 83	4.57	4.29	271.	289.	0.168089	0.048113	0.69

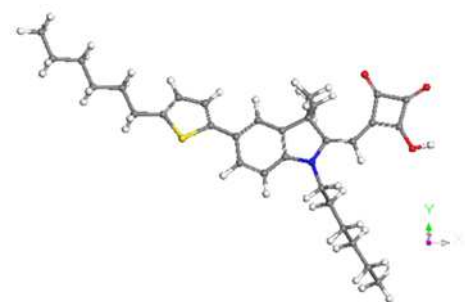
SY-1T in ACN

Dipole moment vectors (au):

	x	y	z
electronic:	-298.383152	-100.940412	-73.860298
nuclear:	295.337778	96.854703	74.221444
net:	-3.045374	-4.085709	0.361145
dipole magnitude:	5.10860 au	12.9849 debye	

Dipole moment vectors in initial coordinates (au):

	x	y	z
net:	-3.045374	-4.085709	0.361145

**Energy of molecular orbitals**

Energy of Highest Occupied Molecular Orbital -0.16901Ha -4.599eV
 Energy of Lowest Unoccupied Molecular Orbital -0.09753Ha -2.654eV

HOMO is orbital number 136
 LUMO is orbital number 137

state			eigenvalue	occupation		
			(au)	(ev)		
134	+	134	a	-0.195350	-5.316	2.000
135	+	135	a	-0.194537	-5.294	2.000
136	+	136	a	-0.169006	-4.599	2.000
137	+	137	a	-0.097528	-2.654	0.000
138	+	138	a	-0.071072	-1.934	0.000
139	+	139	a	-0.058447	-1.590	0.000

TDDFT excitations singlet_alda:10 lowest excitations

KS-ex[Ha]	0.0719	0.0974	0.0976	0.0988	0.1093	0.1212	0.1225
0.1243	0.1245	0.1309					
KS-ex[eV]	1.96	2.65	2.66	2.69	2.98	3.30	3.33
3.38	3.39	3.56					
transition	136 137	135 137	134 137	136 138	136 139	133 137	136 140
138	134 138	132 137					

TD-ex[Ha]	0.0876	0.1007	0.1034	0.1129	0.1222	0.1280	0.1302
0.1312	0.1337	0.1354					
TD-ex[eV]	2.38	2.74	2.81	3.07	3.33	3.48	3.54
3.57	3.64	3.68					
TD-ex[nm]	520.	452.	441.	404.	373.	356.	350.
347.	341.	336.					
TD-ex[kk]	19.2	22.1	22.7	24.8	26.8	28.1	28.6
28.8	29.3	29.7					

f_osc 0.405731 0.000016 0.004357 0.649649 0.001561 0.033396 0.000090
 0.062183 0.019008 0.000057
 f_osc 4.06E-01 1.57E-05 4.36E-03 6.50E-01 1.56E-03 3.34E-02 9.05E-05 6.22E-02
 1.90E-02 5.71E-05

transition eigenvectors: (components larger than 0.10000 [p5])

131	137	-4217.	19.	-872.	7104.	1676.	7130.	-71.
29082.		630.	-228.					
132	137	755.	-34.	-37.	-4624.	-336.	54723.	-239.
28860.		878.	-2320.					

133	137	683.	30.	46.	6139.	-97942.	10769.	-41.	-
6617.		326.	120.						
134	137	12702.	96075.	329.	-16834.	1295.	3519.	-2424.	-
12002.		866.	2822.						
135	137	-45524.	27247.	608.	59517.	-4369.	-12240.	-760.	
41653.		-2995.	877.						
136	137	87077.	193.	1890.	39648.	-1029.	-8144.	30.	
20092.		-617.	190.						
131	138	687.	23.	-6453.	1333.	-98.	-566.	231.	
2623.		22165.	-362.						
132	138	-649.	-7.	3595.	-1326.	55.	216.	-221.	-
2506.		-13925.	217.						
134	138	249.	2612.	-6867.	1220.	181.	52.	95328.	-
2370.		-27149.	-5880.						
135	138	-965.	719.	23693.	-4263.	-700.	1150.	29031.	
8787.		88141.	-2976.						
136	138	1267.	496.	-96413.	-81.	-128.	645.	290.	
2264.		20673.	-322.						
134	139	-1215.	2714.	-270.	-4329.	-1867.	-3193.	-6301.	
11136.		-2925.	-95401.						
135	139	4441.	894.	1177.	16020.	6335.	9396.	-1818.	-
33763.		5157.	-28878.						
136	139	-9687.	-238.	-60.	64077.	12325.	15925.	179.	-
50295.		7416.	321.						
136	140	-2851.	-9.	-750.	-759.	-9657.	-78105.	385.	-
41337.		4829.	-1147.						

Summary of 12 lowest TDDFT excitations: singlet_alda

From	To	TD-ex[eV]	KS-ex[eV]	TD-ex[nm]	KS-ex[nm]	[Ha]	f_osc
overlap							
136 -> 137		2.38	1.96	520.	634.	0.087571	0.405731
134 -> 137		2.74	2.65	452.	468.	0.100702	0.000016
136 -> 138		2.81	2.66	441.	467.	0.103413	0.004357
136 -> 139		3.07	2.69	404.	461.	0.112874	0.649649
133 -> 137		3.33	2.98	373.	417.	0.122219	0.001561
136 -> 140		3.48	3.30	356.	376.	0.128046	0.033396
134 -> 138		3.54	3.33	350.	372.	0.130154	0.000090
136 -> 139		3.57	3.38	347.	367.	0.131235	0.062183
135 -> 138		3.64	3.39	341.	366.	0.133659	0.019008
134 -> 139		3.68	3.56	336.	348.	0.135419	0.000057
132 -> 137		3.75	3.67	331.	338.	0.137714	0.110043
134 -> 140		4.03	3.68	307.	337.	0.148186	0.000308

DD1 in ACN

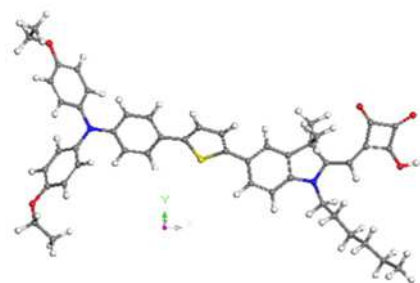
Dipole moment vectors (au):

	x	y	z
electronic:	-11.313884	-248.280572	98.956004
nuclear:	7.395357	243.808238	-98.584430
net:	-3.918528	-4.472334	0.371575

dipole magnitude: 5.95774 au 15.1432 debye

Dipole moment vectors in initial coordinates (au):

	x	y	z
net:	-3.918528	-4.472334	0.371575



Energy of molecular orbitals

Energy of Highest Occupied Molecular Orbital	-0.15032Ha	-4.090eV
Energy of Lowest Unoccupied Molecular Orbital	-0.09828Ha	-2.674eV

HOMO is orbital number 200
LUMO is orbital number 201

state			eigenvalue		occupation
			(au)	(ev)	
198	+	198 a	-0.191813	-5.219	2.000
199	+	199 a	-0.171503	-4.667	2.000
200	+	200 a	-0.150318	-4.090	2.000
201	+	201 a	-0.098281	-2.674	0.000
202	+	202 a	-0.072994	-1.986	0.000
203	+	203 a	-0.070785	-1.926	0.000

TDDFT excitations singlet_alda: 10 lowest excitations

KS-ex[Ha]	0.0527	0.0735	0.0764	0.0807	0.0938	0.0965	0.0972
0.1006	0.1007	0.1015					
KS-ex[eV]	1.43	2.00	2.08	2.20	2.55	2.63	2.64
2.74	2.74	2.76					
transition	200 201	199 201	200 202	200 203	198 201	197 201	199 202
201	200 204	199 203					196

TD-ex[Ha]	0.0562	0.0811	0.0849	0.0867	0.0993	0.1007	0.1008
0.1049	0.1055	0.1067					
TD-ex[eV]	1.53	2.21	2.31	2.36	2.70	2.74	2.74
2.85	2.87	2.90					
TD-ex[nm]	810.	562.	536.	526.	459.	452.	452.
434.	432.	427.					
TD-ex[kk]	12.3	17.8	18.6	19.0	21.8	22.1	22.1
23.0	23.1	23.4					

f_osc	0.243190	0.003113	1.210641	0.041714	0.004371	0.037015	0.234483
0.004932	0.003335	0.001657					
f_osc	2.43E-01	3.11E-03	1.21E+00	4.17E-02	4.37E-03	3.70E-02	2.34E-01
03	3.34E-03	1.66E-03					4.93E-03

transition	eigenvectors:	(components larger than 0.10000 [p5])
196 201	-62.	40.
3170.	216.	-630.
197 201	-213.	-91.
793.	-723.	-79.
198 201	989.	1259.
3204.	3933.	-334.
199 201	-19599.	317.
4645.	-1837.	-2838.
200 201	97281.	-888.
808.	-373.	-566.
198 202	2067.	-507.
1028.	-2708.	-231.
199 202	1870.	-1001.
8412.	-1636.	4646.
200 202	11631.	11736.
2917.	-486.	-2350.
198 203	22.	3487.
41.	-26123.	918.
199 203	-94.	-6177.
368.	-95550.	3734.
200 203	-431.	99005.
382.	-4800.	561.
200 204	81.	76.
96703.	-287.	-11498.
199 205	715.	-81.
5663.	-228.	-11028.
200 205	381.	3.
9870.	3802.	97103.
200 206	-327.	-431.
10737.	1680.	10417.

Summary of 12 lowest TDDFT excitations: singlet_alda

From	To	TD-ex[eV]	KS-ex[eV]	TD-ex[nm]	KS-ex[nm]	[Ha]	f_osc
overlap							
200 -> 201		1.53	1.43	810.	864.	0.056250	0.243190
200 -> 203		2.21	2.00	562.	620.	0.081122	0.003113

200 -> 202	2.31	2.08	536.	596.	0.084949	1.210641	0.67
200 -> 202	2.36	2.20	526.	564.	0.086677	0.041714	0.67
197 -> 201	2.70	2.55	459.	486.	0.099314	0.004371	0.40
196 -> 201	2.74	2.63	452.	472.	0.100706	0.037015	0.08
199 -> 202	2.74	2.64	452.	469.	0.100845	0.234483	0.72
200 -> 204	2.85	2.74	434.	453.	0.104877	0.004932	0.62
199 -> 203	2.87	2.74	432.	453.	0.105461	0.003335	0.36
200 -> 205	2.90	2.76	427.	449.	0.106727	0.001657	0.41
195 -> 201	3.12	2.85	398.	435.	0.114597	0.047661	0.51
200 -> 207	3.27	3.08	380.	402.	0.120038	0.032640	0.55

D131 in ACN

Dipole moment vectors (au):

	x	y	z
electronic:	-268.885606	-28.520847	-42.292228
nuclear:	264.479249	25.959649	41.070552
net:	-4.406356	-2.561198	-1.221676

dipole magnitude: 5.24101 au 13.3214 debye

Dipole moment vectors in initial coordinates (au):

	x	y	z
net:	-4.406356	-2.561198	-1.221676

SG1 in ACN

Dipole moment vectors (au):

	x	y	z
electronic:	-658.359546	-279.306547	32.919111
nuclear:	653.451735	280.380990	-32.618900
net:	-4.907810	1.074443	0.300211

dipole magnitude: 5.03301 au 12.7927 debye

Dipole moment vectors in initial coordinates (au):

	x	y	z
net:	-4.907810	1.074443	0.300211

DCA in ACN

Dipole moment vectors (au):

	x	y	z
electronic:	-99.638190	-3.909544	-27.219084
nuclear:	99.446698	3.214884	27.711048
net:	-0.191492	-0.694661	0.491964

dipole magnitude: 0.87250 au 2.2177 debye

Dipole moment vectors in initial coordinates (au):

	x	y	z
net:	-0.191492	-0.694661	0.491964

11.3 Syntheschema der Semi-Squaraine

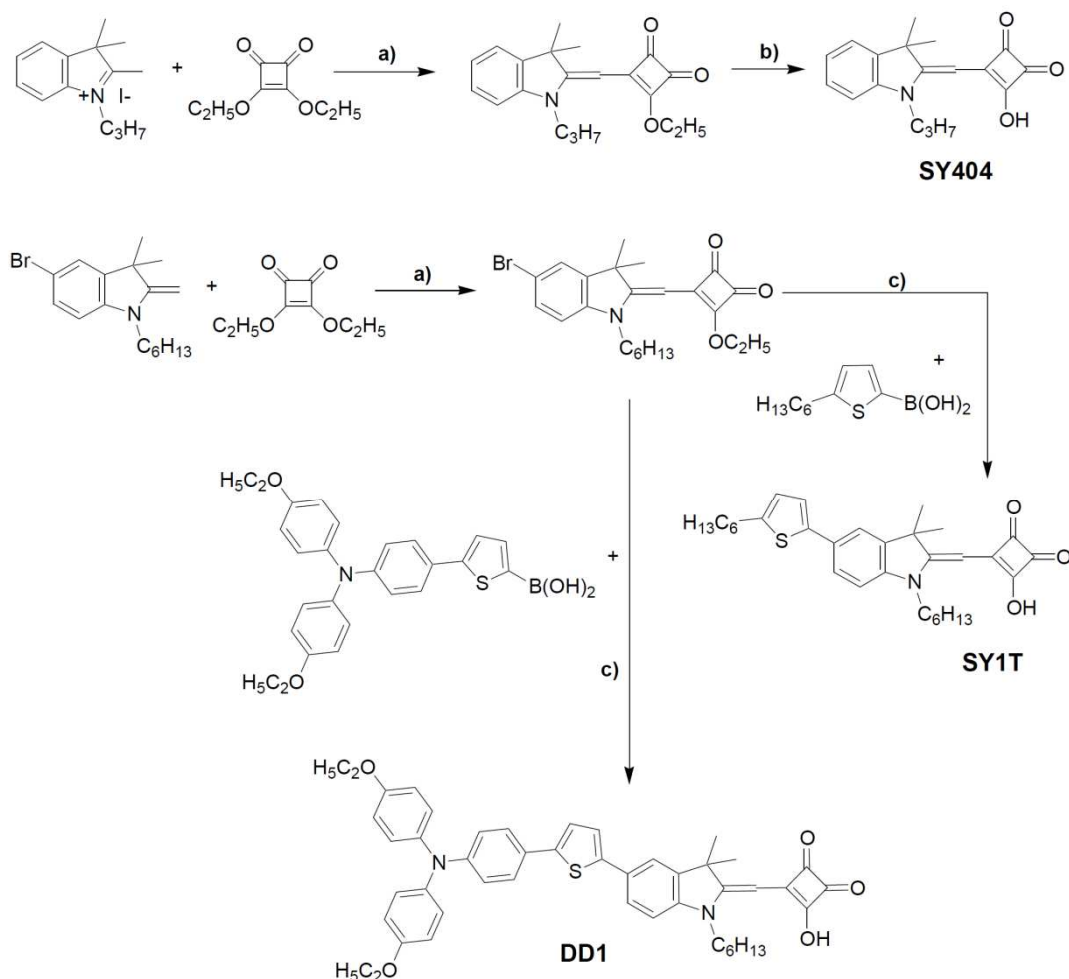


Abbildung 11.2: Syntheschema für die Darstellung der Semi-Squaraine **SY404**, **SY-1T** und **DD1**

11.4 Fit-Parameter für Elektroneninjektion

Tabelle 11.2: Ausgabe der Fit-Parameter und Fehlerrechnung für die OPTP-Messungen mit den SONY-Farbstoffen.

OPTP	SY404	SY-1T	DD1	D131	SY404 +DCA	SY-1T +DCA	SG1	MIX
t_0 [ps]	-0.22372	-0.03129	-0.30793	-0.44116	0.12099	-0.06113	0.03997	0.09350
A	0.37386	0.39790	0.37176	0.36367	0.37661	0.38439	0.39401	0.39926
k_{rek} [ps^{-1}]	0.00222	0.01538	0.00642	0.02466	0.01033	0.01327	0.00100	0.00854
k_{inj} [ps^{-1}]	10.00000	7.12736	4.40344	4.22790	10.00000	4.99476	5.30882	10.00000
$f_{opt}(\text{Scilab})$	0.18274	0.05178	0.19155	0.22629	0.07246	0.10546	0.02556	0.02198
χ^2	4.67899	2.70811	1.02144	1.42679	1.21687	3.31504	1.47205	9.67002
τ_{inj} [fs]	<100	140	227	237	<100	200	188	<100
$\tau_{inj}(\chi^2 + 1)$	90	113	151	154	53	165	159	91
[fs]	250	167	344	329	147	244	216	110

Tabelle 11.3: Ausgabe der Fit-Parameter und Fehlerrechnung für die OPTP-Messungen mit den FRET-Farbstoffen.

OPTP	Akz-2	Sys-3
t_0 [ps]	-2.227193	-1.783871
A	0.411771	0.403622
k_{rek} [ps ⁻¹]	0.001000	0.001284
k_{inj} [ps ⁻¹]	0.103306	0.130285
$f_{opt}(Scilab)$	0.8580756	0.6057190
χ^2	10.308242	15.623676
τ_{inj} [ps]	9.679	7.675
$\tau_{inj}(\chi^2 + 1)$	8.273	7.041
[ps]	10.755	8.528

Tabelle 11.4: Ausgabe der Fit-Parameter und Fehlerrechnung für die Global-Fits aus den TA-Messungen für die SONY-Farbstoffe.

TA	SY404	SY-1T	DD1	D131
t_0 [fs]	-20.000001	0.000000	-30.000012	-39.999898
ΔA_0	0.008249	0.023650	-0.002218	-0.001191
A	0.797330	0.682185	0.692581	0.351769
α	0.563710	0.559255	0.627570	0.696233
k_{rek} [fs ⁻¹]	0.000027	0.000059	0.000056	0.000060
k_{inj} [fs ⁻¹]	0.020754	0.003618	0.008374	0.002339
$f_{opt}(Scilab)$	0.7227816	0.5114324	0.7076229	1.396452
χ^2	3.8461676	20.137903	28.45444	135.90644
τ_{inj} [fs]	48	276	119	427
$\tau_{inj}(\chi^2 + 1)$	36	210	107	385
[fs]	61	341	127	465

Tabelle 11.5: Ausgabe der Fit-Parameter und Fehlerrechnung für die Global-Fits aus den TA-Messungen für die FRET-Farbstoffe.

TA	Don-1	Akz-2
t_0 [ps]	0.071612	0.010706
ΔA_0	0.014204	0.000683
A	0.615922	0.709942
α	0.623193	0.460139
$t_0(Echo)$ [ps]	0.940000	0.686468
$A(Echo)$	0.189897	0.100000
k_{rek} [ps ⁻¹]	0.075000	0.114283
k_{inj} [ps ⁻¹]	0.909435	3.308029
$f_{opt}(Scilab)$	1.17784	0.7609474
χ^2	9.4874469	39.382536
τ_{inj} [fs]	1099	302
$\tau_{inj}(\chi^2 + 1)$	859	211
[fs]	1466	321

$$X^2 = \frac{\chi^2}{N-P}, \text{ Kriterium für den Fehler der Injektionszeit } \tau_{inj} \rightarrow X^2 + 1$$

mit: χ^2 = Wahrscheinlichkeitsverteilung

N = Anzahl der Messpunkte

P = Anzahl der freien Fitparameter

ΔA_0 wurde für alle OPTP-Messungen gleich 0 gesetzt.

Zeitauflösung (Kreuzkorrelation) für alle OPTP-Messungen 570 fs FWHM.

Tabelle 11.6: Zeitauflösung aus Intensitätskreuzkorrelation (vgl. Abschnitt 5.2.1) für die TA-Experimente im Vakuum bei einer Anregungswellenlänge von 430 nm.

TA FWHM [fs]	SY404	SY-1T	DD1	D131	Don-1	Akz-2	Sys-3
475 nm	-	-	-	-	85	85	85
550 nm	-	-	-	-	50	50	50
600 nm	70	70	70	80	-	-	-
680 nm	-	-	-	-	100	100	100
800 nm	72	72	72	60	-	-	-
1000 nm	45	45	45	45	-	-	-

11.5 FTIR-Messungen / DCA-Nachweis

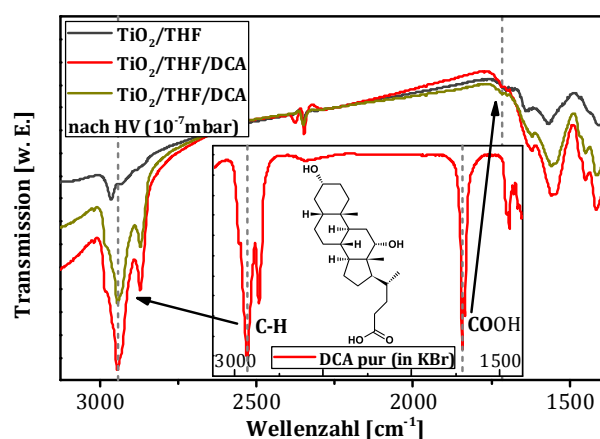


Abbildung 11.3: FTIR-Spektren der TiO_2/THF -Grenzfläche für den Nachweis von adsorbierten DCA-Molekülen über C-H- und C=O-Schwingungsbanden vor und nach einem Aufenthalt im Hochvakuum. DCA bleibt auch unter Vakuum-Bedingungen auf der TiO_2 -Oberfläche adsorbiert. Als Substrate kamen hierfür IR-transparente CaF_2 -Plättchen zum Einsatz.

11.6 MPN3-Elektrolyt / Zell-Charakterisierung

„MPN3“ ist ein schwerflüchtiger Elektrolyt mit folgender Zusammensetzung:

Lösungsmittel: Methoxypropionitrile (MPN)

Zusammensetzung: 0,1 M NaI, 1,9 M DMPII, 0,2 M I_2

NaI = Natriumiodid

DMPII = 1,2-Dimethyl-3-propylimidazoliumiodid

I₂ = Iod

Die Strom-Spannungskennlinien der kontaktierten DSCs mit platinierter Gegenelektrode erfolgten durch *SONY* mit einem *2400 SourceMeter* vom Hersteller *Keithley* mit einem simulierten *AM 1,5 G* Spektrum. Die Lichtintensität wurde dazu mit einer Standard-Silizium-Solarzelle vom *Typ 91150V* vom Hersteller *Newport* auf 100 mW cm^{-2} kalibriert. Die mit monochromatischem Licht ermittelten IPCE-Spektren wurden mit einer konstanten Licht-Intensität von 2 mW cm^{-2} erhalten, wobei die Intensität des monochromatischen Lichtes mit einer Standard-Si-Diode ebenfalls von *Newport* ermittelt wurde. Die Ergebnisse wurden jeweils über 3 Zellen mit einer aktiven Fläche von $0,188 \text{ cm}^2$ (vgl. Abschnitt 6.4) gemittelt. Der Zellkörper wurde während der Messungen mit einer entsprechenden Maske abgedeckt, um eine Verfälschung der Ergebnisse und die Einflüsse von Streulicht zu vermeiden.

11.7 Transmission von SG1 und MIX auf TiO₂

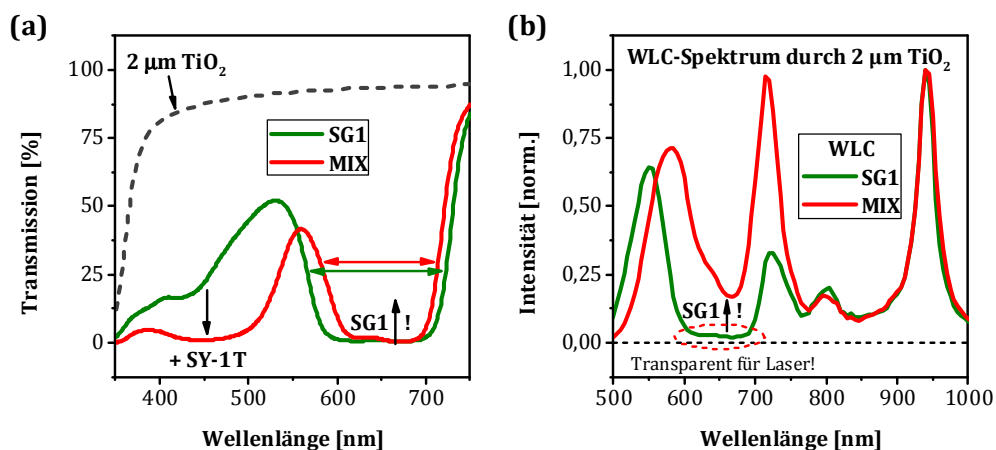


Abbildung 11.4: (a) UV-Vis-Transmissionsspektrum von **SG1** und **MIX** auf $2 \mu\text{m}$ starken TiO₂-Filmen nach Standardprozedur und kurzem Spülen. Trotz Sättigung wird eine Belegungsreduzierung für **SG1** im **MIX** deutlich. (b) Normierte WLC-Spektren aus fs-TA-Experimenten von **SG1** und **MIX** auf $2 \mu\text{m}$ starken TiO₂-Filmen. Belegungsreduzierung für **SG1** im **MIX** wird anhand höherer Transmission deutlich. Die stark absorbierende **SG1**-Elektrode ist für den fs-Laser nicht gesättigt.

Abkürzungsverzeichnis

Übersicht wichtiger und häufig verwendeter Abkürzungen und Formelzeichen.

A	Absorption (Absorptanz) [%]
Az	Absorbanz [-]
AC/DC	Australische Rock-Band (auch engl. für Wechselstrom/Gleichstrom)
CHCl₃	Chloroform (organisches Lösungsmittel)
CT	charge transfer
DA	Donor-Akzeptor
DCA	Desoxycholsäure (deoxycholic acid, organisches Ko-Adsorbat)
ΔE_{0-0}	Optische Bandlücke (des organischen Absorbers) [eV]
ΔE_{BL}	Optische Bandlücke (des anorganischen Halbleiters) [eV]
ΔG_{inj}	Injektionstriebkraft [eV]
DOS	Zustandsdichte (density of states)
DSC	Farbstoffsolarzelle (dye solar cell)
ET	Elektronentransfer
fs	Femtosekunde
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
FWHM	Halbwertbreite (full width at half max)
Fz	Fluoreszenz [-]
GSB	ground state bleaching
HET	Heterogener Elektronentransfer
HOMO	highest occupied molecular orbital
HV	Hochvakuum
HZB	Helmholtz-Zentrum Berlin
IPCE	incident photon to current conversion efficiency
IR	Infrarot-Spektralbereich
I_{sc}	Kurzschlussstrom (short circuit current) [A]
ITO	Indium-dotiertes Zinnoxid (indium tin oxide)
λ	Wellenlänge [nm]
λ_R	Reorganisationsenergie [eV]
LBM	Leitungsbandminimum
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MPN	Methoxypropionitril (organische Lösungsmittel)
MSL	Materials Science Laboratory (SONY)
NIR	naher Infrarot- Spektralbereich
NOPA	non-collinear optical parametric amplifier
OD	Optische Dichte [-]
OPTP	zeitaufgelöste Terahertz-Spektroskopie (optical pump terahertz probe)
PES	Photoelektronenspektroskopie
ϕ	Austrittsarbeit [eV]
PIA	Lichtinduzierte Absorptions-Spektroskopie (photo induced absorption)
R	Reflexion [%]
SEK	Sekundärelektronenkante
SHG	second harmonic generation
SOMO	single occupied molecular orbital

T	Transmission [%]
TA	Transiente Absorptions-Spektroskopie
τ_{inj}	Injektionszeit [s]
τ_{rek}	Rekombinationszeit [s]
TCO	transparent conductive oxide
THF	Tetrahydrofuran (organisches Lösungsmittel)
TiO₂	Titandioxid (Halbleiter)
TRPL	zeitaufgelöste Photolumineszenz-Spektroskopie (time-resolved photoluminescence)
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
UV	ultravioletter Spektralbereich
VBM	Valenzbandmaximum
Vis	sichtbarer Spektralbereich
V_{oc}	Leerlaufspannung (open circuit voltage) [V]
WLC	white light continuum
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (x-ray)
ZnO	Zinkoxid (Halbleiter)

Literaturverzeichnis

- [1] N. S. Lewis and G. Crabtree, *Basic Research Needs for Solar Energy Utilization*. Washington, DC: Office of Science, U.S. Department of Energy, 2005, p. 260.
- [2] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, 1991.
- [3] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 41)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 21, no. 1, pp. 1–11, Jan. 2013.
- [4] M. Grätzel, "Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells.," *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 11, pp. 1788–98, Dec. 2009.
- [5] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, and L. Han, "Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. No. 25, pp. L638–L640, Jun. 2006.
- [6] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, p. 510, 1961.
- [7] J. B. Baxter, a M. Walker, K. Van Ommering, and E. S. Aydil, "Synthesis and characterization of ZnO nanowires and their integration into dye-sensitized solar cells," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 11, pp. S304–S312, Jun. 2006.
- [8] H. Gerischer and H. Tributsch, "Electrochemistry of ZnO Monocrystal Spectral Sensitivity," *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, vol. 72, no. 3, pp. 437–445, 1968.
- [9] H. Gerischer and H. Tributsch, "Use Semiconductor Electrodes in Study of Photochemical Reactions," *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, vol. 73, no. 8–9, pp. 850–854, 1969.
- [10] H. Tributsch and H. Gerischer, "Electrochemical Investigations on Mechanism of Sensitization and Supersensitization of ZnO Monocrystals," *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, vol. 73, no. 3, pp. 251–260, 1969.
- [11] H. Tributsch and M. Calvin, "ELECTROCHEMISTRY OF EXCITED MOLECULES: PHOTO-ELECTROCHEMICAL REACTIONS OF CHLOROPHYLLS," *Photochem. Photobiol.*, vol. 14, no. 2, pp. 95–112, Aug. 1971.
- [12] M. T. Spitler and M. Calvin, "Electron transfer at sensitized TiO₂ electrodes," *J. Chem. Phys.*, vol. 66, no. 10, p. 4294, 1977.

- [13] H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, and T. Amamiya, "Dye sensitised zinc oxide: aqueous electrolyte: platinum photocell," *Nature*, vol. 261, no. 5559, pp. 402–403, Jun. 1976.
- [14] P. Würfel, *Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts*, 2nd Editio. Wiley-VCH, 2009.
- [15] C. A. Gueymard, D. Myers, and K. Emery, "Proposed reference irradiance spectra for solar energy systems testing," *Sol. Energy*, vol. 73, no. 6, pp. 443–467, Dec. 2002.
- [16] R. J. Matson, K. A. Emery, and R. E. Bird, "Terrestrial solar spectra, solar simulation and solar cell short-circuit current calibration: A review," *Sol. Cells*, vol. 11, no. 2, pp. 105–145, 1984.
- [17] ASTM, "ASTM G173 - 03(2012) Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface," *Am. Soc. Test Mater.*, 2012.
- [18] D. K. Schröder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3rd editio. Wiley-Interscience, 2006.
- [19] S. I. Noh, H.-J. Ahn, and D.-H. Riu, "Photovoltaic property dependence of dye-sensitized solar cells on sheet resistance of FTO substrate deposited via spray pyrolysis," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 5, pp. 3735–3739, Jul. 2012.
- [20] S. a. Gevorgyan, A. J. Medford, E. Bundgaard, S. B. Sapkota, H.-F. Schleiermacher, B. Zimmermann, U. Würfel, A. Chafiq, M. Lira-Cantu, T. Swonke, M. Wagner, C. J. Brabec, O. Haillant, E. Voroshazi, T. Aernouts, R. Steim, J. a. Hauch, A. Elschner, M. Pannone, M. Xiao, A. Langzettel, D. Laird, M. T. Lloyd, T. Rath, E. Maier, G. Trimmel, M. Hermenau, T. Menke, K. Leo, R. Rösch, M. Seeland, H. Hoppe, T. J. Nagle, K. B. Burke, C. J. Fell, D. Vak, T. B. Singh, S. E. Watkins, Y. Galagan, A. Manor, E. a. Katz, T. Kim, K. Kim, P. M. Sommeling, W. J. H. Verhees, S. C. Veenstra, M. Riede, M. Greyson Christoforo, T. Currier, V. Shrotriya, G. Schwartz, and F. C. Krebs, "An inter-laboratory stability study of roll-to-roll coated flexible polymer solar modules," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 5, pp. 1398–1416, May 2011.
- [21] A. Hauch and A. Georg, "Diffusion in the electrolyte and charge-transfer reaction at the platinum electrode in dye-sensitized solar cells," *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 22, pp. 3457–3466, Aug. 2001.
- [22] N. Papageorgiou, "An Iodine/Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 3, p. 876, 1997.
- [23] E. Olsen, G. Hagen, and S. Eric Lindquist, "Dissolution of platinum in methoxy propionitrile containing LiI/I_2 ," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 63, no. 3, pp. 267–273, Jul. 2000.
- [24] A. Kay and M. Grätzel, "Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 44, no. 1, pp. 99–117, Oct. 1996.

- [25] T. N. Murakami, S. Ito, Q. Wang, M. K. Nazeeruddin, T. Bessho, I. Cesar, P. Liska, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Péchy, and M. Grätzel, "Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based on Carbon Black Counter Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 12, p. A2255, 2006.
- [26] K. Suzuki, M. Yamaguchi, M. Kumagai, and S. Yanagida, "Application of Carbon Nanotubes to Counter Electrodes of Dye-sensitized Solar Cells," *Chem. Lett.*, vol. 32, no. 1, pp. 28–29, 2003.
- [27] R. Jose, V. Thavasi, and S. Ramakrishna, "Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. 2, pp. 289–301, Feb. 2009.
- [28] Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, and G. Cao, "ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 41, pp. 4087–4108, Nov. 2009.
- [29] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. a. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, p. 041301, 2005.
- [30] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–959, Jul. 2007.
- [31] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, "Dye-sensitized solar cells," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 11, pp. 6595–6663, Nov. 2010.
- [32] J. R. Mann, M. K. Gannon, T. C. Fitzgibbons, M. R. Detty, and D. F. Watson, "Optimizing the Photocurrent Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells through the Controlled Aggregation of Chalcogenoxanthylum Dyes on Nanocrystalline Titania Films," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 34, pp. 13057–13061, Aug. 2008.
- [33] J. H. Yum, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Walter, T. Geiger, F. Nüesch, M. Grätzel, and M. D. K. Nazeeruddin, "Effect of coadsorbent on the photovoltaic performance of squaraine sensitized nanocrystalline solar cells," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 42, p. 424005, Oct. 2008.
- [34] S. Ardo and G. J. Meyer, "Photodriven heterogeneous charge transfer with transition-metal compounds anchored to TiO₂ semiconductor surfaces," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 1, pp. 115–64, Jan. 2009.
- [35] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Graetzel, "Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 14, pp. 6382–6390, Jul. 1993.
- [36] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, and M. Grätzel, "Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on a trithiocyanato-ruthenium complex," *Chem. Commun.*, vol. 1, no. 18, pp. 1705–1706, 1997.

- [37] D. Kuciauskas, J. E. Monat, R. Villahermosa, H. B. Gray, N. S. Lewis, and J. K. McCusker, "Transient Absorption Spectroscopy of Ruthenium and Osmium Polypyridyl Complexes Adsorbed onto Nanocrystalline TiO₂ Photoelectrodes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 36, pp. 9347–9358, Sep. 2002.
- [38] S. Altobello, R. Argazzi, S. Caramori, C. Contado, S. Da Fré, P. Rubino, C. Choné, G. Larramona, and C. A. Bignozzi, "Sensitization of nanocrystalline TiO₂ with black absorbers based on Os and Ru polypyridine complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 44, pp. 15342–3, Nov. 2005.
- [39] A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L. P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata, H. Arakawa, and G. Fujihashi, "Dye Sensitization of Nanocrystalline Titanium Dioxide with Square Planar Platinum(II) Diimine Dithiolate Complexes," *Inorg. Chem.*, vol. 40, no. 21, pp. 5371–5380, Oct. 2001.
- [40] E. A. M. Geary, L. J. Yellowlees, L. A. Jack, I. D. H. Oswald, S. Parsons, N. Hirata, J. R. Durrant, and N. Robertson, "Synthesis, structure, and properties of [Pt(II)(diimine)(dithiolate)] dyes with 3,3', 4,4', and 5,5'-disubstituted bipyridyl: applications in dye-sensitized solar cells," *Inorg. Chem.*, vol. 44, no. 2, pp. 242–50, Jan. 2005.
- [41] G. M. Hasselmann and G. J. Meyer, "Sensitization of Nanocrystalline TiO₂ by Re(I) Polypyridyl Compounds*," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 212, no. Part_1, pp. 39–44, Jan. 1999.
- [42] N. Alonso-Vante, J.-F. Nierengarten, and J. Sauvage, "Spectral sensitization of large-band-gap semiconductors (thin films and ceramics) by a carboxylated bis(1,10-phenanthroline)copper(I) complex," *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, vol. 11, no. 11, p. 1649, 1994.
- [43] S. Ferrere and B. A. Gregg, "Photosensitization of TiO₂ by [Fe II (2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)₂ (CN)₂]: Band Selective Electron Injection from Ultra-Short-Lived Excited States," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, no. 4, pp. 843–844, Feb. 1998.
- [44] W. M. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt-Mende, M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Gratzel, and D. L. Officer, "Highly Efficient Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 32, pp. 11760–11762, Aug. 2007.
- [45] T. Komori and Y. Amao, "Dye-sensitized solar cell with the near-infrared sensitization of aluminum phthalocyanine," *J. Porphyr. Phthalocyanines*, vol. 07, no. 02, pp. 131–136, Feb. 2003.
- [46] S. Cherian and C. C. Wamser, "Adsorption and Photoactivity of Tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin (TCPP) on Nanoparticulate TiO₂," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 15, pp. 3624–3629, Apr. 2000.
- [47] Z.-S. Wang, K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa, and H. Sugihara, "Photophysical and (photo)electrochemical properties of a coumarin dye," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 9, pp. 3907–14, Mar. 2005.

- [48] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, and S. Uchida, "High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal-free indoline dyes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 39, pp. 12218–9, Oct. 2004.
- [49] G. Zhang, H. Bala, Y. Cheng, D. Shi, X. Lv, Q. Yu, and P. Wang, "High efficiency and stable dye-sensitized solar cells with an organic chromophore featuring a binary pi-conjugated spacer," *Chem. Commun. (Camb)*, no. 16, pp. 2198–200, Apr. 2009.
- [50] A. C. Khazraji, S. Hotchandani, S. Das, and P. V. Kamat, "Controlling Dye (Merocyanine-540) Aggregation on Nanostructured TiO₂ Films. An Organized Assembly Approach for Enhancing the Efficiency of Photosensitization," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 22, pp. 4693–4700, Jun. 1999.
- [51] A. Burke, L. Schmidt-Mende, S. Ito, and M. Grätzel, "A novel blue dye for near-IR 'dye-sensitized' solar cell applications," *Chem. Commun. (Camb)*, no. 3, pp. 234–6, Jan. 2007.
- [52] S. Ferrere, A. Zaban, and B. A. Gregg, "Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 23, pp. 4490–4493, Jun. 1997.
- [53] A. Ehret, L. Stuhl, and M. T. Spitler, "Spectral Sensitization of TiO₂ Nanocrystalline Electrodes with Aggregated Cyanine Dyes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 41, pp. 9960–9965, Oct. 2001.
- [54] R. Y. Ogura, S. Nakane, M. Morooka, M. Orihashi, Y. Suzuki, and K. Noda, "High-performance dye-sensitized solar cell with a multiple dye system," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 7, p. 073308, 2009.
- [55] F. Inakazu, Y. Noma, Y. Ogomi, and S. Hayase, "Dye-sensitized solar cells consisting of dye-bilayer structure stained with two dyes for harvesting light of wide range of wavelength," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 9, p. 093304, 2008.
- [56] J. N. Clifford, E. Palomares, M. K. Nazeeruddin, R. Thampi, M. Grätzel, and J. R. Durrant, "Multistep electron transfer processes on dye co-sensitized nanocrystalline TiO₂ films," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 18, pp. 5670–1, May 2004.
- [57] H. Choi, S. Kim, S. O. Kang, J. Ko, M.-S. Kang, J. N. Clifford, A. Forneli, E. Palomares, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Stepwise cosensitization of nanocrystalline TiO₂ films utilizing Al₂O₃ layers in dye-sensitized solar cells," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 47, no. 43, pp. 8259–63, Jan. 2008.
- [58] B. E. Hardin, E. T. Hoke, P. B. Armstrong, J.-H. Yum, P. Comte, T. Torres, J. M. J. Fréchet, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and M. D. McGehee, "Increased light harvesting in dye-sensitized solar cells with energy relay dyes," *Nat. Photonics*, vol. 3, no. 7, pp. 406–411, Jun. 2009.
- [59] J.-H. Yum, B. E. Hardin, S.-J. Moon, E. Baranoff, F. Nüesch, M. D. McGehee, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, "Panchromatic response in solid-state dye-sensitized solar

- cells containing phosphorescent energy relay dyes.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 48, no. 49, pp. 9277–80, Jan. 2009.
- [60] R. Eichberger, C. Strothkämper, I. Thomas, T. Hannappel, K. Schwarzburg, C. Fasting, A. Bartelt, and R. Schütz, "Charge separation dynamics at inorganic/organic nanostructured hybrid photovoltaic interfaces," *J. Photonics Energy*, vol. 2, no. 1, p. 021003, Mar. 2012.
- [61] K. Kalyanasundaram, "Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 177, no. 1, pp. 347–414, Oct. 1998.
- [62] K. Murakoshi, G. Kano, Y. Wada, S. Yanagida, H. Miyazaki, M. Matsumoto, and S. Murasawa, "Importance of binding states between photosensitizing molecules and the TiO₂ surface for efficiency in a dye-sensitized solar cell," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 396, no. 1–2, pp. 27–34, Oct. 1995.
- [63] E. Galoppini, "Linkers for anchoring sensitizers to semiconductor nanoparticles," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, no. 13–14, pp. 1283–1297, Jul. 2004.
- [64] T. A. Heimer, S. T. D'Arcangelis, F. Farzad, J. M. Stipkala, and G. J. Meyer, "An Acetylacetonate-Based Semiconductor–Sensitizer Linkage," *Inorg. Chem.*, vol. 35, no. 18, pp. 5319–5324, Jan. 1996.
- [65] A. Calzolari, A. Ruini, and A. Catellani, "Anchor group versus conjugation: toward the gap-state engineering of functionalized ZnO(1010) surface for optoelectronic applications.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 15, pp. 5893–9, Apr. 2011.
- [66] P. Pechy, F. P. Rotzinger, M. K. Nazeeruddin, O. Kohle, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, and M. Grätzel, "Preparation of phosphonated polypyridyl ligands to anchor transition-metal complexes on oxide surfaces: application for the conversion of light to electricity with nanocrystalline TiO₂ films," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 369, no. 1, p. 65, 1995.
- [67] G. Deacon, "Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 33, no. 3, pp. 227–250, Oct. 1980.
- [68] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, and M. Grätzel, "Investigation of Sensitizer Adsorption and the Influence of Protons on Current and Voltage of a Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cell," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 34, pp. 8981–8987, Aug. 2003.
- [69] L. Gundlach, J. Szarko, L. Socaciu-Siebert, A. Neubauer, R. Ernstorfer, and F. Willig, "Different orientations of large rigid organic chromophores at the rutile TiO₂ surface controlled by different binding geometries of specific anchor groups," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 12, Mar. 2007.
- [70] K. Hara, T. Horiguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, and H. Arakawa, "Influence of electrolytes on the photovoltaic performance of organic dye-sensitized

- nanocrystalline TiO₂ solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 70, no. 2, pp. 151–161, Dec. 2001.
- [71] Y. Liu, A. Hagfeldt, X. Xiao, and S. Lindquist, "Investigation of influence of redox species on the interfacial energetics of a dye-sensitized nanoporous TiO₂ solar cell," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 55, no. 3, pp. 267–281, Aug. 1998.
- [72] M. Dürr, A. Yasuda, and G. Nelles, "On the origin of increased open circuit voltage of dye-sensitized solar cells using 4-tert-butyl pyridine as additive to the electrolyte," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 6, p. 061110, 2006.
- [73] H. Nusbaumer, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, and M. Grätzel, "An alternative efficient redox couple for the dye-sensitized solar cell system," *Chemistry*, vol. 9, no. 16, pp. 3756–63, Aug. 2003.
- [74] B. a. Gregg, F. Pichot, S. Ferrere, and C. L. Fields, "Interfacial Recombination Processes in Dye-Sensitized Solar Cells and Methods To Passivate the Interfaces," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 7, pp. 1422–1429, Feb. 2001.
- [75] N. Papageorgiou, "The Performance and Stability of Ambient Temperature Molten Salts for Solar Cell Applications," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 10, p. 3099, 1996.
- [76] R. Grünwald and H. Tributsch, "Mechanisms of Instability in Ru-Based Dye Sensitization Solar Cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 14, pp. 2564–2575, Apr. 1997.
- [77] B. Macht, M. Turrión, A. Barkschat, P. Salvador, K. Ellmer, and H. Tributsch, "Patterns of efficiency and degradation in dye sensitization solar cells measured with imaging techniques," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 73, no. 2, pp. 163–173, Jun. 2002.
- [78] W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, K. Hanabusa, H. Shirai, and S. Yanagida, "Fabrication of Quasi-solid-state Dye-sensitized TiO₂ Solar Cells Using Low Molecular Weight Gelators," *Chem. Lett.*, no. 12, pp. 1241–1242, 1998.
- [79] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, and M. Grätzel, "A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 6, pp. 402–7, Jun. 2003.
- [80] V. K. Thorsmølle, G. Rothenberger, D. Topgaard, J. C. Brauer, D.-B. Kuang, S. M. Zakeeruddin, B. Lindman, M. Grätzel, and J.-E. Moser, "Extraordinarily efficient conduction in a redox-active ionic liquid," *Chemphyschem*, vol. 12, no. 1, pp. 145–9, Jan. 2011.
- [81] Y. Saito, T. Kitamura, Y. Wada, and S. Yanagida, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as a hole conductor in solid state dye sensitized solar cells," *Synth. Met.*, vol. 131, no. 1–3, pp. 185–187, Nov. 2002.

- [82] U. Bach, P. Comte, J. E. Moser, F. Weisso, and M. Gra, "Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies," *Lett. to Nat.*, vol. 395, no. October, pp. 583–585, 1998.
- [83] K. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, A. R. Kumarasinghe, K. G. U. Wijayantha, and P. M. Sirimanne, "A dye-sensitized nano-porous solid-state photovoltaic cell," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 12, pp. 1689–1693, Dec. 1995.
- [84] K. D. Benkstein, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, and a. J. Frank, "Influence of the Percolation Network Geometry on Electron Transport in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Solar Cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 31, pp. 7759–7767, Aug. 2003.
- [85] S. Ito, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Péchy, U. Bach, L. Schmidt-Mende, S. M. Zakeeruddin, A. Kay, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, "Control of dark current in photoelectrochemical (TiO₂/I⁻-I₃⁻) and dye-sensitized solar cells," *Chem. Commun. (Camb)*, no. 34, pp. 4351–3, Sep. 2005.
- [86] Z. Zhang, S. Ito, B. O'Regan, D. Kuang, S. M. Zakeeruddin, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, R. Humphry-Baker, T. Koyanagi, T. Mizuno, and M. Grätzel, "The Electronic Role of the TiO₂ Light-Scattering Layer in Dye-Sensitized Solar Cells," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 221, no. 3, pp. 319–327, Mar. 2007.
- [87] S. Hore, P. Nitz, C. Vetter, C. Prah, M. Niggemann, and R. Kern, "Scattering spherical voids in nanocrystalline TiO₂- enhancement of efficiency in dye-sensitized solar cells," *Chem. Commun. (Camb)*, no. 15, pp. 2011–3, Apr. 2005.
- [88] P. M. Sommeling, B. C. O'Regan, R. R. Haswell, H. J. P. Smit, N. J. Bakker, J. J. T. Smits, J. M. Kroon, and J. A. M. van Roosmalen, "Influence of a TiCl₄ post-treatment on nanocrystalline TiO₂ films in dye-sensitized solar cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 39, pp. 19191–7, Oct. 2006.
- [89] B. C. O'Regan, J. R. Durrant, P. M. Sommeling, and N. J. Bakker, "Influence of the TiCl₄ Treatment on Nanocrystalline TiO₂ Films in Dye-Sensitized Solar Cells. 2. Charge Density, Band Edge Shifts, and Quantification of Recombination Losses at Short Circuit," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 37, pp. 14001–14010, Sep. 2007.
- [90] A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, and M. Grätzel, "Formic Acid Adsorption on Dry and Hydrated TiO₂ Anatase (101) Surfaces by DFT Calculations," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 6, pp. 1300–1306, Feb. 2000.
- [91] J. Fan, W. Cai, and J. Yu, "Adsorption of N719 dye on anatase TiO₂ nanoparticles and nanosheets with exposed (001) facets: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies," *Chem. Asian J.*, vol. 6, no. 9, pp. 2481–90, Sep. 2011.
- [92] B. O'Regan, L. Xiaoe, and T. Ghaddar, "Dye adsorption, desorption, and distribution in mesoporous TiO₂ films, and its effects on recombination losses in dye sensitized solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 5, p. 7203, 2012.

- [93] S. Umapathy, A. M. Cartner, A. W. Parker, and R. E. Hester, "Time-resolved resonance Raman spectroscopic studies of the photosensitization of colloidal titanium dioxide," *J. Phys. Chem.*, vol. 94, no. 26, pp. 8880–8885, Dec. 1990.
- [94] S. a Haque, E. Palomares, B. M. Cho, A. N. M. Green, N. Hirata, D. R. Klug, and J. R. Durrant, "Charge separation versus recombination in dye-sensitized nanocrystalline solar cells: the minimization of kinetic redundancy.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 10, pp. 3456–62, Mar. 2005.
- [95] J. R. Durrant, S. a Haque, and E. Palomares, "Photochemical energy conversion: from molecular dyads to solar cells.," *Chem. Commun. (Camb.)*, no. 31, pp. 3279–89, Aug. 2006.
- [96] C. Bauer, G. Boschloo, E. Mukhtar, and A. Hagfeldt, "Interfacial Electron-Transfer Dynamics in Ru(tcterpy)(NCS) 3 -Sensitized TiO₂ Nanocrystalline Solar Cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 49, pp. 12693–12704, Dec. 2002.
- [97] N. Papageorgiou, M. Grätzel, and P. P. Infelta, "On the relevance of mass transport in thin layer nanocrystalline photoelectrochemical solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 44, no. 4, pp. 405–438, Dec. 1996.
- [98] W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, S. Yoshida, M. Haruki, K. Hanabusa, H. Shirai, Y. Wada, and S. Yanagida, "Quasi-Solid-State Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Effective Charge Transport in Mesoporous Space Filled with Gel Electrolytes Containing Iodide and Iodine," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 51, pp. 12809–12815, Dec. 2001.
- [99] N. Agmon, "The Grotthuss mechanism," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 244, no. 5–6, pp. 456–462, Oct. 1995.
- [100] G. K. Boschloo, "Photoelectrochemical Study of Thin Anatase TiO₂ Films Prepared by Metallorganic Chemical Vapor Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 4, p. 1311, 1997.
- [101] S. Soedergren, A. Hagfeldt, J. Olsson, and S. Lindquist, "Theoretical Models for the Action Spectrum and the Current-Voltage Characteristics of Microporous Semiconductor Films in Photoelectrochemical Cells," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 21, pp. 5552–5556, May 1994.
- [102] K. Schwarzburg and F. Willig, "Origin of Photovoltage and Photocurrent in the Nanoporous Dye-Sensitized Electrochemical Solar Cell," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 28, pp. 5743–5746, Jul. 1999.
- [103] D. Nistér, K. Keis, S. Lindquist, and A. Hagfeldt, "A detailed analysis of ambipolar diffusion in nanostructured metal oxide films," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 73, no. 4, pp. 411–423, Aug. 2002.
- [104] N. Kopidakis, E. A. Schiff, N.-G. Park, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, "Ambipolar Diffusion of Photocarriers in Electrolyte-Filled, Nanoporous TiO₂ †," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 16, pp. 3930–3936, Apr. 2000.

- [105] S. Kambe, S. Nakade, T. Kitamura, Y. Wada, and S. Yanagida, "Influence of the Electrolytes on Electron Transport in Mesoporous TiO₂–Electrolyte Systems," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 11, pp. 2967–2972, Mar. 2002.
- [106] S. Nakade, T. Kanzaki, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, and S. Yanagida, "Role of electrolytes on charge recombination in dye-sensitized TiO₂ solar cell (1): the case of solar cells using the I(-)/I₃(-) redox couple," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 8, pp. 3480–7, Mar. 2005.
- [107] F. Cao, G. Oskam, G. J. Meyer, and P. C. Searson, "Electron Transport in Porous Nanocrystalline TiO₂ Photoelectrochemical Cells," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 42, pp. 17021–17027, Jan. 1996.
- [108] L. Dloczik, O. Ileperuma, I. Lauermann, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, G. Redmond, N. J. Shaw, and I. Uhlendorf, "Dynamic Response of Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: Characterization by Intensity-Modulated Photocurrent Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 49, pp. 10281–10289, Dec. 1997.
- [109] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, L. Zuppiroli, H. Berger, and F. Lévy, "High mobility n-type charge carriers in large single crystals of anatase (TiO₂)," *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 1, p. 633, 1994.
- [110] J. van de Lagemaat and A. J. Frank, "Effect of the Surface-State Distribution on Electron Transport in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells: Nonlinear Electron-Transport Kinetics," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 18, pp. 4292–4294, May 2000.
- [111] J. Bisquert and V. S. Vikhrenko, "Interpretation of the Time Constants Measured by Kinetic Techniques in Nanostructured Semiconductor Electrodes and Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 7, pp. 2313–2322, Feb. 2004.
- [112] A. C. Fisher, L. M. Peter, E. A. Ponomarev, A. B. Walker, and K. G. U. Wijayantha, "Intensity Dependence of the Back Reaction and Transport of Electrons in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 5, pp. 949–958, Feb. 2000.
- [113] J. Bisquert, "Chemical Diffusion Coefficient of Electrons in Nanostructured Semiconductor Electrodes and Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 7, pp. 2323–2332, Feb. 2004.
- [114] R. Memming, "Electron transfer processes with excited molecules at semiconductor electrodes," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 17, no. 1, pp. 7–73, Jan. 1984.
- [115] L. Peter, "'Sticky electrons' transport and interfacial transfer of electrons in the dye-sensitized solar cell," *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 11, pp. 1839–47, Nov. 2009.
- [116] K. Lobato, L. M. Peter, and U. Würfel, "Direct measurement of the internal electron quasi-Fermi level in dye sensitized solar cells using a titanium secondary electrode," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 33, pp. 16201–4, Aug. 2006.
- [117] T. Hannappel, B. Burfeindt, W. Storck, and F. Willig, "Measurement of Ultrafast Photoinduced Electron Transfer from Chemically Anchored Ru-Dye Molecules into

- Empty Electronic States in a Colloidal Anatase TiO₂ Film," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 35, pp. 6799–6802, Aug. 1997.
- [118] J. B. Asbury, R. J. Ellingson, H. N. Ghosh, S. Ferrere, A. J. Nozik, and T. Lian, "Femtosecond IR Study of Excited-State Relaxation and Electron-Injection Dynamics of Ru(dcbpy)₂(NCS)₂ in Solution and on Nanocrystalline TiO₂ and Al₂O₃ Thin Films," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 16, pp. 3110–3119, Apr. 1999.
- [119] G. Ramakrishna, D. A. Jose, D. K. Kumar, A. Das, D. K. Palit, and H. N. Ghosh, "Strongly coupled ruthenium-polypyridyl complexes for efficient electron injection in dye-sensitized semiconductor nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 32, pp. 15445–53, Aug. 2005.
- [120] S. Yoon, P. Kukura, C. M. Stuart, and R. A. Mathies, "Direct observation of the ultrafast intersystem crossing in tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) using femtosecond stimulated Raman spectroscopy," *Mol. Phys.*, vol. 104, no. 8, pp. 1275–1282, Apr. 2006.
- [121] N. H. Damrauer, "Femtosecond Dynamics of Excited-State Evolution in [Ru(bpy)₃]²⁺," *Science (80-.)*, vol. 275, no. 5296, pp. 54–57, Jan. 1997.
- [122] S. E. Koops and J. R. Durrant, "Transient emission studies of electron injection in dye sensitised solar cells," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 361, no. 3, pp. 663–670, Feb. 2008.
- [123] H. J. Lewerenz and H. Jungblut, *Photovoltaik: Grundlagen Und Anwendungen*, 2. ed. Berlin Heidelberg: Springer London, 2012, p. 385.
- [124] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, "Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces," *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 8, pp. 605–625, Jun. 1999.
- [125] S. E. Koops, B. C. O'Regan, P. R. F. Barnes, and J. R. Durrant, "Parameters influencing the efficiency of electron injection in dye-sensitized solar cells," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 13, pp. 4808–18, Apr. 2009.
- [126] C. She, N. a Anderson, J. Guo, F. Liu, W.-H. Goh, D.-T. Chen, D. L. Mohler, Z.-Q. Tian, J. T. Hupp, and T. Lian, "pH-dependent electron transfer from re-bipyridyl complexes to metal oxide nanocrystalline thin films," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 41, pp. 19345–55, Oct. 2005.
- [127] C. Goh, S. R. Scully, and M. D. McGehee, "Effects of molecular interface modification in hybrid organic-inorganic photovoltaic cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 11, p. 114503, 2007.
- [128] N. W. Duffy, L. M. Peter, R. M. G. Rajapakse, and K. G. U. Wijayantha, "Investigation of the Kinetics of the Back Reaction of Electrons with Tri-Iodide in Dye-Sensitized Nanocrystalline Photovoltaic Cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 38, pp. 8916–8919, Sep. 2000.

- [129] M. Bailes, P. J. Cameron, K. Lobato, and L. M. Peter, "Determination of the density and energetic distribution of electron traps in dye-sensitized nanocrystalline solar cells," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 32, pp. 15429–35, Aug. 2005.
- [130] L. M. Peter, "Characterization and Modeling of Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 18, pp. 6601–6612, May 2007.
- [131] R. A. Marcus, "Electrostatic Free Energy and Other Properties of States Having Nonequilibrium Polarization. I," *J. Chem. Phys.*, vol. 24, no. 5, p. 979, May 1956.
- [132] R. A. Marcus, "On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I," *J. Chem. Phys.*, vol. 24, no. 5, p. 966, 1956.
- [133] R. A. Marcus, "On the Theory of Electron-Transfer Reactions. VI. Unified Treatment for Homogeneous and Electrode Reactions," *J. Chem. Phys.*, vol. 43, no. 2, p. 679, 1965.
- [134] R. A. Marcus, "Electron transfer reactions in chemistry . Theory and experiment," *Pure Appl. Chem.*, vol. 69, no. 1, pp. 13–29, 1997.
- [135] L. D. Landau, "Zur Theorie der Energieübertragung bei Stoßprozessen. I," *Phys. Zeitschrift der Sowjetunion*, vol. 1, pp. 88–98, 1932.
- [136] L. D. Landau, "Zur Theorie der Energieübertragung bei Stoßprozessen. II," *Phys. Zeitschrift der Sowjetunion*, vol. 2, pp. 46–51, 1932.
- [137] C. Zener, "Non-Adiabatic Crossing of Energy Levels," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 137, no. 833, pp. 696–702, Sep. 1932.
- [138] E. Fermi, "High Energy Nuclear Events," *Prog. Theor. Phys.*, vol. 5, no. 4, pp. 570–583, Apr. 1951.
- [139] S. Ramakrishna, F. Willig, and V. May, "Photoinduced ultrafast electron injection from a surface attached molecule: Control of electronic and vibronic distributions via vibrational wave packets," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 24, pp. R16330–R16333, Dec. 2000.
- [140] Y. Tachibana, S. A. Haque, I. P. Mercer, J. E. Moser, D. R. Klug, and J. R. Durrant, "Modulation of the Rate of Electron Injection in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films by Externally Applied Bias," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 31, pp. 7424–7431, Aug. 2001.
- [141] W. W. Parson, *Modern Optical Spectroscopy*, 1. Auflage. Berlin Heidelberg: Springer, 2007.
- [142] T. Förster, "Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz," *Ann. Phys.*, vol. 437, no. 1–2, pp. 55–75, 1948.
- [143] T. Förster, "10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 27, pp. 7–17, 1959.

- [144] G. K. Mor, J. Basham, M. Paulose, S. Kim, O. K. Varghese, A. Vaish, S. Yoriya, and C. a Grimes, "High-efficiency Förster resonance energy transfer in solid-state dye sensitized solar cells," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 7, pp. 2387–94, Jul. 2010.
- [145] R. M. Clegg, "Förster resonance energy transfer—FRET what is it, why do it, and how it's done," in *Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology, Volume 33*, vol. 33, no. null, T. W. J. Gadella, Ed. Elsevier, 2009, pp. 1–57.
- [146] G. Schwedt, *Analytische Chemie - Grundlagen, Methoden und Praxis*, 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2008, p. 542.
- [147] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2000, p. 394.
- [148] H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1991, p. 503.
- [149] M. Sauer, J. Hofkens, and J. Enderlein, *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging - From Ensemble to Single Molecules*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, p. 290.
- [150] W. Becker, *Advanced Time-Related Single Photon Counting Techniques*, vol. 81. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005, p. 401.
- [151] R. Ernstorfer, "Spectroscopic investigation of photoinduced heterogeneous electron transfer," Freie Universität Berlin, 2004.
- [152] L. Gundlach, "Surface Electron Transfer Dynamics in the Presence of Organic Chromophores," Freie Universität Berlin, 2005.
- [153] A. Neubauer, "Untersuchung der ultraschnellen Elektronentransferdynamik an organisch / anorganischen Grenzflächen unter Einsatz von Femtosekunden-spektroskopie im Ultrahochvakuum," Technische Universität Cottbus, 2009.
- [154] J. Piel, E. Riedle, L. Gundlach, R. Ernstorfer, and R. Eichberger, "Sub-20 fs visible pulses with 750 nJ energy from a 100 kHz noncollinear optical parametric amplifier," *Opt. Lett.*, vol. 31, no. 9, p. 1289, 2006.
- [155] T. Feurer, A. Glass, and R. Sauerbrey, "Two-photon photoconductivity in SiC photodiodes and its application to autocorrelation measurements of femtosecond optical pulses," *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 65, no. 2, pp. 295–297, Aug. 1997.
- [156] S. Lochbrunner, P. Huppmann, and E. Riedle, "Crosscorrelation measurements of ultrashort visible pulses: comparison between nonlinear crystals and SiC photodiodes," *Opt. Commun.*, vol. 184, no. 1–4, pp. 321–328, Oct. 2000.
- [157] A. Penzkofer and W. Falkenstein, "Direct determination of the intensity of picosecond light pulses by two-photon absorption," *Opt. Commun.*, vol. 17, no. 1, pp. 1–5, Apr. 1976.

- [158] P. Sathy and A. Penzkofer, "Three-photon absorption and its limitation of third-order nonlinear optical effects in rutile," *Appl. Phys. B Laser Opt.*, vol. 61, no. 2, pp. 127–134, Aug. 1995.
- [159] M. Beard, G. Turner, and C. Schmuttenmaer, "Transient photoconductivity in GaAs as measured by time-resolved terahertz spectroscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 23, pp. 15764–15777, Dec. 2000.
- [160] H.-K. Nienhuys and V. Sundström, "Intrinsic complications in the analysis of optical-pump, terahertz probe experiments," *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 23, p. 235110, Jun. 2005.
- [161] C. Winnewisser, "Elektrooptische Detektion von ultrakurzen elektromagnetischen Pulsen," Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Brsg., 1999.
- [162] C. Strothkämper, "Charge Carrier Dynamics in Thin Film Solar Cells," Freie Universität Berlin, 2013.
- [163] H. Němec, F. Kadlec, and P. Kužel, "Methodology of an optical pump-terahertz probe experiment: An analytical frequency-domain approach," *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 18, p. 8454, 2002.
- [164] P. Kuzel, F. Kadlec, and H. Němec, "Propagation of terahertz pulses in photoexcited media: analytical theory for layered systems," *J. Chem. Phys.*, vol. 127, no. 2, p. 024506, Jul. 2007.
- [165] A. Nahata, A. S. Weling, and T. F. Heinz, "A wideband coherent terahertz spectroscopy system using optical rectification and electro-optic sampling," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 16, p. 2321, 1996.
- [166] C. Winnewisser, P. U. Jepsen, M. Schall, V. Schyja, and H. Helm, "Electro-optic detection of THz radiation in LiTaO₃, LiNbO₃ and ZnTe," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 23, p. 3069, 1997.
- [167] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, 3rd ed. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2003, p. 669.
- [168] W. Schattke and M. A. Van Hove, *Solid-State Photoemission and Related Methods*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003.
- [169] D. Cahen and A. Kahn, "Electron Energetics at Surfaces and Interfaces: Concepts and Experiments," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 4, pp. 271–277, Feb. 2003.
- [170] K. Schwanitz, "The TiO₂/Dye/Electrolyte Interface in the Dye Sensitized Solar Cell - A Synchrotron Induced PES Study," Technische Universität Darmstadt, 2008.
- [171] T. Mayer, M. Lebedev, R. Hunger, and W. Jaegermann, "Elementary processes at semiconductor/electrolyte interfaces: perspectives and limits of electron spectroscopy," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 1, pp. 31–42, Sep. 2005.

- [172] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 5–8, pp. 53–229, Jan. 2003.
- [173] Arnold F. Holleman and E. Wiberg, *Holleman-Wiberg - Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufla. Berlin: Walter de Gruyter, 1995, p. 2036.
- [174] J. F. Banfield, B. L. Bischoff, and M. a. Anderson, "TiO₂ accessory minerals: coarsening, and transformation kinetics in pure and doped synthetic nanocrystalline materials," *Chem. Geol.*, vol. 110, no. 1–3, pp. 211–231, Nov. 1993.
- [175] K. MacKenzie, "CALCINATION OF TITANIA .4. EFFECT OF ADDITIVES ON ANATASE-RUTILE TRANSFORMATION," *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 2, pp. 29–34, 1975.
- [176] S. N. Frank and A. J. Bard, "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders," *J. Phys. Chem.*, vol. 81, no. 15, pp. 1484–1488, Jul. 1977.
- [177] N. Ruzicky, G. S. Herman, L. a. Boatner, and U. Diebold, "Scanning tunneling microscopy study of the anatase (100) surface," *Surf. Sci.*, vol. 529, no. 1–2, pp. L239–L244, Apr. 2003.
- [178] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Lévy, and G. Burri, "Photoluminescence in TiO₂ anatase single crystals," *Solid State Commun.*, vol. 87, no. 9, pp. 847–850, Sep. 1993.
- [179] J. Pascual, J. Camassel, and H. Mathieu, "Fine structure in the intrinsic absorption edge of TiO₂," *Phys. Rev. B*, vol. 18, no. 10, pp. 5606–5614, Nov. 1978.
- [180] L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, and H. J. Scheel, "Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 28, pp. 6716–6723, Jan. 1996.
- [181] M. Lazzeri, A. Vittadini, and A. Selloni, "Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 15, p. 155409, Mar. 2001.
- [182] C. J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, and M. Grätzel, "Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, no. 12, pp. 3157–3171, Jan. 2005.
- [183] U. Diebold, N. Ruzicky, G. S. Herman, and A. Selloni, "One step towards bridging the materials gap: surface studies of TiO₂ anatase," *Catal. Today*, vol. 85, no. 2–4, pp. 93–100, Oct. 2003.
- [184] M. Ramamoorthy, D. Vanderbilt, and R. King-Smith, "First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO₂ surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 23, pp. 16721–16727, Jun. 1994.
- [185] H. Zhang and J. F. Banfield, "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania," *J. Mater. Chem.*, vol. 8, no. 9, pp. 2073–2076, 1998.

- [186] a. S. Barnard and P. Zapol, "Predicting the Energetics, Phase Stability, and Morphology Evolution of Faceted and Spherical Anatase Nanocrystals," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 48, pp. 18435–18440, Dec. 2004.
- [187] A. A. Levchenko, G. Li, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, and A. Navrotsky, "TiO₂ Stability Landscape: Polymorphism, Surface Energy, and Bound Water Energetics," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 26, pp. 6324–6332, Dec. 2006.
- [188] M. Horn, C. F. Schwerdtfeger, and E. P. Meagher, "Refinement of the structure of anatase at several temperatures*," *Zeitschrift für Krist.*, vol. 136, no. 3–4, pp. 273–281, Nov. 1972.
- [189] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, and A. Freeman, "Electronic and optical properties of anatase TiO₂," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 11, pp. 7459–7465, Mar. 2000.
- [190] a. Thomas, W. Flavell, A. Kumarasinghe, A. Mallick, D. Tsoutsou, G. Smith, R. Stockbauer, S. Patel, M. Grätzel, and R. Hengerer, "Resonant photoemission of anatase TiO₂ (101) and (001) single crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 3, p. 035110, Jan. 2003.
- [191] Z. Zhang, S. Jeng, and V. Henrich, "Cation-ligand hybridization for stoichiometric and reduced TiO₂ (110) surfaces determined by resonant photoemission," *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 14, pp. 12004–12011, May 1991.
- [192] Y. Wang and D. J. Doren, "Electronic structures of V-doped anatase TiO₂," *Solid State Commun.*, vol. 136, no. 3, pp. 142–146, Oct. 2005.
- [193] J. T. Mayer, U. Diebold, T. E. Madey, and E. Garfunkel, "Titanium and reduced titania overlayers on titanium dioxide(110)," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 73, no. 1, pp. 1–11, May 1995.
- [194] R. Gouttebaron, D. Cornelissen, R. Snyders, J. P. Dauchot, M. Wautelet, and M. Hecq, "XPS study of TiO_x thin films prepared by d.c. magnetron sputtering in Ar-O₂ gas mixtures," *Surf. Interface Anal.*, vol. 30, no. 1, pp. 527–530, Aug. 2000.
- [195] R. N. Blumenthal, J. Baukus, and W. M. Hirthe, "Studies of the Defect Structure of Nonstoichiometric Rutile, TiO_{2-x}," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, no. 2, p. 172, 1967.
- [196] a Von Hippel, J. Kalnajs, and W. . Westphal, "Protons, dipoles, and charge carriers in rutile in rutile," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 23, no. 6, pp. 779–799, Jun. 1962.
- [197] E. H. Kisi and M. M. Elcombe, "u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction," *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 45, no. 12, pp. 1867–1870, Dec. 1989.
- [198] V. Srikant and D. R. Clarke, "On the optical band gap of zinc oxide," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 10, p. 5447, 1998.

- [199] C. Klingshirn, R. Hauschild, H. Priller, M. Decker, J. Zeller, and H. Kalt, "ZnO rediscovered — once again!?", *Superlattices Microstruct.*, vol. 38, no. 4–6, pp. 209–222, Oct. 2005.
- [200] F. J. Manjón, M. Mollar, M. a. Hernández-Fenollosa, B. Marí, R. Lauck, and M. Cardona, "Effect of isotopic mass on the photoluminescence spectra of zinc oxide," *Solid State Commun.*, vol. 128, no. 1, pp. 35–39, Oct. 2003.
- [201] J. Hopfield and D. Thomas, "Polariton Absorption Lines," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 15, no. 1, pp. 22–25, Jul. 1965.
- [202] U. Rössler, "Energy Bands of Hexagonal II-VI Semiconductors," *Phys. Rev.*, vol. 184, no. 3, pp. 733–738, Aug. 1969.
- [203] M. D. McCluskey and S. J. Jokela, "Defects in ZnO," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 7, p. 071101, 2009.
- [204] A. Janotti and C. G. Van de Walle, "Native point defects in ZnO," *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 16, p. 165202, Oct. 2007.
- [205] R. Collins and D. Thomas, "Photoconduction and Surface Effects with Zinc Oxide Crystals," *Phys. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 388–395, Oct. 1958.
- [206] S. Hullavarad, N. Hullavarad, D. Look, and B. Claflin, "Persistent Photoconductivity Studies in Nanostructured ZnO UV Sensors," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 4, no. 12, pp. 1421–7, Jan. 2009.
- [207] G. Heiland, "Die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche von Zinkoxydkristallen," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 142, no. 4, pp. 415–432, Aug. 1955.
- [208] J. Bao, I. Shalish, Z. Su, R. Gurwitz, F. Capasso, X. Wang, and Z. Ren, "Photoinduced oxygen release and persistent photoconductivity in ZnO nanowires," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 404, Jan. 2011.
- [209] U. Diebold, L. V. Koplitz, and O. Dulub, "Atomic-scale properties of low-index ZnO surfaces," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 237, no. 1–4, pp. 336–342, Oct. 2004.
- [210] O. Dulub, L. A. Boatner, and U. Diebold, "STM study of the geometric and electronic structure of ZnO(0001)-Zn, (0001)-O, (0001)-H, and (0001)-OH surfaces," *Surf. Sci.*, vol. 519, no. 3, pp. 201–217, Nov. 2002.
- [211] X.-L. Yin, A. Birkner, K. Hänel, T. Löber, U. Köhler, and C. Wöll, "Adsorption of atomic hydrogen on ZnO(1010): STM study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 13, pp. 1477–81, Apr. 2006.
- [212] P. W. Tasker, "The stability of ionic crystal surfaces," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 12, no. 22, pp. 4977–4984, Nov. 1979.

- [213] B. Meyer, "First-principles study of the polar O-terminated ZnO surface in thermodynamic equilibrium with oxygen and hydrogen," *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 4, p. 045416, Jan. 2004.
- [214] H.-J. Freund, H. Kuhlenbeck, and V. Staemmler, "Oxide surfaces," *Reports Prog. Phys.*, vol. 59, no. 3, pp. 283–347, Mar. 1996.
- [215] a. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. Turner, G. Thornton, and N. Harrison, "Stability of Polar Oxide Surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 17, pp. 3811–3814, Apr. 2001.
- [216] O. Dulub, U. Diebold, and G. Kresse, "Novel Stabilization Mechanism on Polar Surfaces: ZnO(0001)-Zn," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 1, p. 016102, Jan. 2003.
- [217] C. Noguera, "Polar oxide surfaces," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 12, no. 31, pp. R367–R410, Aug. 2000.
- [218] K. Ozawa and K. Mase, "Metallization of ZnO(10-10) by adsorption of hydrogen, methanol, and water: Angle-resolved photoelectron spectroscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 20, p. 205322, May 2010.
- [219] S. Gledhill, A. Grimm, N. Allsop, T. Koehler, C. Camus, M. Lux-Steiner, and C.-H. Fischer, "A spray pyrolysis route to the undoped ZnO layer of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2309–2311, Feb. 2009.
- [220] R. B. Peterson, C. L. Fields, and B. a Gregg, "Epitaxial chemical deposition of ZnO nanocolumns from NaOH solutions.," *Langmuir*, vol. 20, no. 12, pp. 5114–8, Jun. 2004.
- [221] J. B. Baxter and C. a Schmuttenmaer, "Conductivity of ZnO nanowires, nanoparticles, and thin films using time-resolved terahertz spectroscopy.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 50, pp. 25229–39, Dec. 2006.
- [222] J. Tornow, "Trennung und Rekombination von Ladungsträgern in Solarzellen mit nanostrukturierter ZnO-Elektrode," Christian-Albrecht-Universität zu Kiel, 2010.
- [223] J. Wang, Z. Wang, B. Huang, Y. Ma, Y. Liu, X. Qin, X. Zhang, and Y. Dai, "Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO.," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 8, pp. 4024–30, Aug. 2012.
- [224] H. Gerischer and N. Sorg, "Chemical dissolution of zinc oxide crystals in aqueous electrolytes—An analysis of the kinetics," *Electrochim. Acta*, vol. 37, no. 5, pp. 827–835, Apr. 1992.
- [225] M. Valtiner, S. Borodin, and G. Grundmeier, "Stabilization and acidic dissolution mechanism of single-crystalline ZnO(0001) surfaces in electrolytes studied by in-situ AFM imaging and ex-situ LEED.," *Langmuir*, vol. 24, no. 10, pp. 5350–8, May 2008.

- [226] K. Keis, J. Lindgren, S. Lindquist, and A. Hagfeldt, "Studies of the Adsorption Process of Ru Complexes in Nanoporous ZnO Electrodes," *Langmuir*, vol. 16, no. 10, pp. 4688–4694, May 2000.
- [227] A. Mishra, M. K. R. Fischer, and P. Bäuerle, "Metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells: from structure: property relationships to design rules.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 48, no. 14, pp. 2474–99, Jan. 2009.
- [228] G. Fuhrmann, G. Nelles, A. Bamedi Zilai, and M. Obermaier, "Dye comprising a chromophore to which an acyloin group is attached," WO2010049042 A22010.
- [229] W. H. Howie, F. Claeysens, H. Miura, and L. M. Peter, "Characterization of solid-state dye-sensitized solar cells utilizing high absorption coefficient metal-free organic dyes.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 4, pp. 1367–75, Jan. 2008.
- [230] B. Delley, "An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 92, no. 1, p. 508, 1990.
- [231] B. Delley, "From molecules to solids with the DMol3 approach," *J. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 18, p. 7756, 2000.
- [232] B. Delley, "Time dependent density functional theory with DMol3.," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, no. 38, p. 384208, Sep. 2010.
- [233] J. Baker, A. Kessi, and B. Delley, "The generation and use of delocalized internal coordinates in geometry optimization," *J. Chem. Phys.*, vol. 105, no. 1, p. 192, 1996.
- [234] J. Andzelm, R. D. King-Smith, and G. Fitzgerald, "Geometry optimization of solids using delocalized internal coordinates," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 335, no. 3–4, pp. 321–326, Feb. 2001.
- [235] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, Sep. 1988.
- [236] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 2, pp. 785–789, Jan. 1988.
- [237] E. Runge and E. K. U. Gross, "Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, no. 12, pp. 997–1000, Mar. 1984.
- [238] A. Klamt and G. Schürmann, "COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, no. 5, p. 799, 1993.
- [239] B. Delley, "The conductor-like screening model for polymers and surfaces," *Mol. Simul.*, vol. 32, no. 2, pp. 117–123, Feb. 2006.

- [240] G. Zhang, H. Bala, Y. Cheng, D. Shi, X. Lv, Q. Yu, and P. Wang, "High efficiency and stable dye-sensitized solar cells with an organic chromophore featuring a binary pi-conjugated spacer," *Chem. Commun. (Camb.)*, no. 16, pp. 2198–200, Apr. 2009.
- [241] Y. Wu, M. Marszalek, S. M. Zakeeruddin, Q. Zhang, H. Tian, M. Grätzel, and W. Zhu, "High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells: molecular engineering on D–A– π –A featured organic indoline dyes," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 8, p. 8261, 2012.
- [242] P. Persson, R. Bergström, and S. Lunell, "Quantum Chemical Study of Photoinjection Processes in Dye-Sensitized TiO₂ Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 44, pp. 10348–10351, Nov. 2000.
- [243] H. N. Ghosh, "Effect of strong coupling on interfacial electron transfer dynamics in dye-sensitized TiO₂ semiconductor nanoparticles," *J. Chem. Sci.*, vol. 119, no. 2, pp. 205–215, May 2007.
- [244] Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, and J. R. Durrant, "Subpicosecond Interfacial Charge Separation in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 51, pp. 20056–20062, Jan. 1996.
- [245] S. E. Koops, P. R. F. Barnes, B. C. O'Regan, and J. R. Durrant, "Kinetic Competition in a Coumarin Dye-Sensitized Solar Cell: Injection and Recombination Limitations upon Device Performance," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 17, pp. 8054–8061, May 2010.
- [246] C. Rulliere, A. Declémy, and P. Kottis, "Picosecond spectroscopic investigation of the internal conversion rate of excited perylene in solution," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 3, pp. 308–314, Sep. 1984.
- [247] A. J. McKerrow, E. Buncel, and P. M. Kazmaier, "Aggregation of squaraine dyes: Structure–property relationships and solvent effects," *Can. J. Chem.*, vol. 73, no. 10, pp. 1605–1615, Oct. 1995.
- [248] Y. Xu, A. Malkovskiy, Q. Wang, and Y. Pang, "Molecular assembly of a squaraine dye with cationic surfactant and nucleotides: its impact on aggregation and fluorescence response," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 9, no. 8, pp. 2878–84, Apr. 2011.
- [249] E. Arunkumar, C. C. Forbes, and B. D. Smith, "Improving the Properties of Organic Dyes by Molecular Encapsulation," *European J. Org. Chem.*, vol. 2005, no. 19, pp. 4051–4059, Oct. 2005.
- [250] H. Frei, D. J. Fitzmaurice, and M. Graetzel, "Surface chelation of semiconductors and interfacial electron transfer," *Langmuir*, vol. 6, no. 1, pp. 198–206, Jan. 1990.
- [251] N. J. Cherepy, G. P. Smestad, M. Grätzel, and J. Z. Zhang, "Ultrafast Electron Injection: Implications for a Photoelectrochemical Cell Utilizing an Anthocyanin Dye-Sensitized TiO₂ Nanocrystalline Electrode," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 45, pp. 9342–9351, Nov. 1997.

- [252] P. C. Redfern, P. Zapol, L. A. Curtiss, T. Rajh, and M. C. Thurnauer, "Computational Studies of Catechol and Water Interactions with Titanium Oxide Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 41, pp. 11419–11427, Oct. 2003.
- [253] M. C. Rath, D. K. Palit, T. Mukherjee, and H. N. Ghosh, "Sensitization of TiO₂ nanoparticles in micro-emulsion by photo-excited dye molecules: A femtosecond transient absorption study," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 204, no. 2–3, pp. 209–216, May 2009.
- [254] L.-M. Liu, S.-C. Li, H. Cheng, U. Diebold, and A. Selloni, "Growth and organization of an organic molecular monolayer on TiO₂: catechol on anatase (101).," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 20, pp. 7816–23, May 2011.
- [255] G. Ramakrishna and H. N. Ghosh, "Emission from the Charge Transfer State of Xanthene Dye-Sensitized TiO₂ Nanoparticles: A New Approach to Determining Back Electron Transfer Rate and Verifying the Marcus Inverted Regime," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 29, pp. 7000–7008, Jul. 2001.
- [256] R. Huber, S. Spörlein, J. E. Moser, M. Grätzel, and J. Wachtveitl, "The Role of Surface States in the Ultrafast Photoinduced Electron Transfer from Sensitizing Dye Molecules to Semiconductor Colloids," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 38, pp. 8995–9003, Sep. 2000.
- [257] X.-Q. Gong, A. Selloni, M. Batzill, and U. Diebold, "Steps on anatase TiO₂(101).," *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 8, pp. 665–70, Aug. 2006.
- [258] A. Neubauer, J. M. Szarko, A. F. Bartelt, R. Eichberger, and T. Hannappel, "Photophysical Study of Perylene/TiO₂ and Perylene/ZnO Varying Interfacial Couplings and the Chemical Environment," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 13, pp. 5683–5691, Apr. 2011.
- [259] R. Jose, A. Kumar, V. Thavasi, and S. Ramakrishna, "Conversion efficiency versus sensitizer for electrospun TiO₂ nanorod electrodes in dye-sensitized solar cells.," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 42, p. 424004, Oct. 2008.
- [260] K. Hara, Z.-S. Wang, T. Sato, A. Furube, R. Katoh, H. Sugihara, Y. Dan-Oh, C. Kasada, A. Shinpo, and S. Suga, "Oligothiophene-containing coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 32, pp. 15476–82, Aug. 2005.
- [261] F. Nüesch, J. E. Moser, V. Shklover, and M. Grätzel, "Merocyanine Aggregation in Mesoporous Networks," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 23, pp. 5420–5431, Jan. 1996.
- [262] P. H. Emmett, "Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [263] J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, and K. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics Division, 1995, p. 261.
- [264] K. Schwanitz, U. Weiler, R. Hunger, T. Mayer, and W. Jaegermann, "Synchrotron-Induced Photoelectron Spectroscopy of the Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂

- /Electrolyte Interface: Band Gap States and Their Interaction with Dye and Solvent Molecules," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 2, pp. 849–854, Jan. 2007.
- [265] G. Liu, A. Klein, A. Thissen, and W. Jaegermann, "Electronic properties and interface characterization of phthalocyanine and Ru-polypyridine dyes on TiO₂ surface," *Surf. Sci.*, vol. 539, no. 1–3, pp. 37–48, Aug. 2003.
- [266] P. Palmgren, B. R. Priya, N. P. P. Niraj, and M. Göthelid, "Bonding of metal-free phthalocyanine to TiO₂(110) single crystal," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 20, pp. 3602–3613, Dec. 2006.
- [267] J. S. Stevens, S. J. Byard, C. C. Seaton, G. Sadiq, R. J. Davey, and S. L. M. Schroeder, "Crystallography aided by atomic core-level binding energies: proton transfer versus hydrogen bonding in organic crystal structures," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 50, no. 42, pp. 9916–8, Oct. 2011.
- [268] K. Westermarck, H. Rensmo, J. Schnadt, P. Persson, S. Södergren, P. . Brühwiler, S. Lunell, and H. Siegbahn, "Electron dynamics within Ru-2,2'-bipyridine complexes—an N1s core level excitation study," *Chem. Phys.*, vol. 285, no. 1, pp. 167–176, Dec. 2002.
- [269] D. Jiang, Y. Xu, D. Wu, and Y. Sun, "Visible-light responsive dye-modified TiO₂ photocatalyst," *J. Solid State Chem.*, vol. 181, no. 3, pp. 593–602, Mar. 2008.
- [270] B. Burfeindt, "Photoinduzierter Elektrontransfer aus adsorbierten Farbstoffmolekülen in einen Halbleiter mit großer Bandlücke," Technische Universität Berlin, 1997.
- [271] W. I. Aalbersberg, G. J. Hoijtink, E. L. Mackor, and W. P. Weijland, "611. The formation of hydrocarbon positive ions in strong proton donors," *J. Chem. Soc.*, p. 3049, 1959.
- [272] R. Liu, H. Liu, X. Zhao, J. Qu, and R. Zhang, "Treatment of dye wastewater with permanganate oxidation and in situ formed manganese dioxides adsorption: cation blue as model pollutant," *J. Hazard. Mater.*, vol. 176, no. 1–3, pp. 926–31, Apr. 2010.
- [273] K. Ueno and N. Kitamura, "A spectroelectrochemical study on perylene cation radical in polymer microchannel-microelectrode chips," *Analyst*, vol. 128, no. 12, pp. 1401–5, Dec. 2003.
- [274] G. D. Sharma, R. Kurchania, R. J. Ball, M. S. Roy, and J. a. Mikroyannidis, "Effect of Deoxycholic Acid on the Performance of Liquid Electrolyte Dye-Sensitized Solar Cells Using a Perylene Monoimide Derivative," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, pp. 1–7, 2012.
- [275] S. P. Singh, M. S. Roy, K. R. J. Thomas, S. Balaiah, K. Bhanuprakash, and G. D. Sharma, "New Triphenylamine-Based Organic Dyes with Different Numbers of Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 9, pp. 5941–5950, Mar. 2012.

- [276] S. P. Singh, M. S. Roy, A. Thomas, K. Bhanuprakash, and G. D. Sharma, "Effect of linker used in D-A- π -A metal free dyes with different π -spacers for dye sensitized solar cells," *Org. Electron.*, vol. 13, no. 12, pp. 3108–3117, Dec. 2012.
- [277] Z. Wang and G. Zhou, "Effect of Surface Protonation of TiO₂ on Charge Recombination and Conduction Band Edge Movement in Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 34, pp. 15417–15421, Aug. 2009.
- [278] F. Hao, X. Jiao, J. Li, and H. Lin, "Solvent dipole modulation of conduction band edge shift and charge recombination in robust dye-sensitized solar cells," *Nanoscale*, vol. 5, no. 2, pp. 726–33, Jan. 2013.
- [279] X. Ren, Q. Feng, G. Zhou, C.-H. Huang, and Z.-S. Wang, "Effect of Cations in Coadsorbate on Charge Recombination and Conduction Band Edge Movement in Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 15, pp. 7190–7195, Apr. 2010.
- [280] L. de la Garza, Z. V Saponjic, N. M. Dimitrijevic, M. C. Thurnauer, and T. Rajh, "Surface states of titanium dioxide nanoparticles modified with enediol ligands," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 2, pp. 680–6, Jan. 2006.
- [281] Z.-S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, and K. Hara, "Thiophene-Functionalized Coumarin Dye for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: Electron Lifetime Improved by Coadsorption of Deoxycholic Acid," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 19, pp. 7224–7230, May 2007.
- [282] J. Lim, Y. S. Kwon, and T. Park, "Effect of coadsorbent properties on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells," *Chem. Commun. (Camb)*, vol. 47, no. 14, pp. 4147–9, Apr. 2011.
- [283] N. R. Neale, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, M. Grätzel, and A. J. Frank, "Effect of a coadsorbent on the performance of dye-sensitized TiO₂ solar cells: shielding versus band-edge movement," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 49, pp. 23183–9, Dec. 2005.
- [284] K.-M. Lee, V. Suryanarayanan, K.-C. Ho, K. R. Justin Thomas, and J. T. Lin, "Effects of co-adsorbate and additive on the performance of dye-sensitized solar cells: A photophysical study," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 15–16, pp. 1426–1431, Sep. 2007.
- [285] G. Redmond and D. Fitzmaurice, "Spectroscopic determination of flatband potentials for polycrystalline titania electrodes in nonaqueous solvents," *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 7, pp. 1426–1430, Feb. 1993.
- [286] D. Barrón, S. Butí, M. Ruiz, and J. Barbosa, "Preferential solvation in the THF–water mixtures. Dissociation constants of acid components of pH reference materials," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 1, no. 2, pp. 295–298, 1999.
- [287] A. F. Bartelt, R. Schütz, A. Neubauer, T. Hannappel, and R. Eichberger, "Influence of TiO₂/Perylene Interface Modifications on Electron Injection and Recombination Dynamics," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 50, pp. 21233–21241, 2009.

- [288] S. A. Haque, Y. Tachibana, D. R. Klug, and J. R. Durrant, "Charge Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films under Externally Applied Bias," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 10, pp. 1745–1749, Mar. 1998.
- [289] S. A. Haque, Y. Tachibana, R. L. Willis, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, and J. R. Durrant, "Parameters Influencing Charge Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 3, pp. 538–547, Jan. 2000.
- [290] Y. Weng, Y. Wang, J. B. Asbury, H. N. Ghosh, and T. Lian, "Back Electron Transfer from TiO₂ Nanoparticles to Fe III (CN)₆³⁻: Origin of Non-Single-Exponential and Particle Size Independent Dynamics," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 1, pp. 93–104, Jan. 2000.
- [291] A. N. Shultz, W. Jang, W. M. Hetherington, D. R. Baer, L. Wang, and M. H. Engelhard, "Comparative second harmonic generation and X-ray photoelectron spectroscopy studies of the UV creation and O₂ healing of Ti³⁺ defects on (110) rutile TiO₂ surfaces," *Surf. Sci.*, vol. 339, no. 1–2, pp. 114–124, Sep. 1995.
- [292] S. Yefimova, A. Lebed, A. Sorokin, G. Guralchuk, I. Borovoy, and Y. Malyukin, "J-type aggregation of squaraine dye Sq-2Me in surfactant solutions," *J. Mol. Liq.*, vol. 165, pp. 113–118, Jan. 2012.
- [293] U. Mayerhöffer and F. Würthner, "Cooperative self-assembly of squaraine dyes," *Chem. Sci.*, vol. 3, no. 4, p. 1215, 2012.
- [294] M. Kasha, H. R. Rawls, and M. Ashraf El-Bayoumi, "The exciton model in molecular spectroscopy," *Pure Appl. Chem.*, vol. 11, no. 3–4, pp. 371–392, 1965.
- [295] J. J. McEwen and K. J. Wallace, "Squaraine dyes in molecular recognition and self-assembly," *Chem. Commun. (Camb.)*, no. 42, pp. 6339–51, Nov. 2009.
- [296] T. Maeda, S. Mineta, H. Fujiwara, H. Nakao, S. Yagi, and H. Nakazumi, "Conformational effect of symmetrical squaraine dyes on the performance of dye-sensitized solar cells," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 4, p. 1303, 2013.
- [297] K. C. Deing, U. Mayerhöffer, F. Würthner, and K. Meerholz, "Aggregation-dependent photovoltaic properties of squaraine/PC61BM bulk heterojunctions," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 23, pp. 8328–34, Jun. 2012.
- [298] A. S. Tatikolov and S. M. Costa, "Photophysical and aggregation properties of a long-chain squarylium indocyanine dye," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 140, no. 2, pp. 147–156, May 2001.
- [299] Y. Jin, J. Hua, W. Wu, X. Ma, and F. Meng, "Synthesis, characterization and photovoltaic properties of two novel near-infrared absorbing perylene dyes containing benzo[e]indole for dye-sensitized solar cells," *Synth. Met.*, vol. 158, no. 1–2, pp. 64–71, Jan. 2008.

- [300] W. Wu, F. Meng, J. Li, X. Teng, and J. Hua, "Co-sensitization with near-IR absorbing cyanine dye to improve photoelectric conversion of dye-sensitized solar cells," *Synth. Met.*, vol. 159, no. 11, pp. 1028–1033, Jun. 2009.
- [301] C. Siegers, J. Hohl-Ebinger, B. Zimmermann, U. Würfel, R. Mülhaupt, A. Hinsch, and R. Haag, "A dyadic sensitizer for dye solar cells with high energy-transfer efficiency in the device.," *Chemphyschem*, vol. 8, no. 10, pp. 1548–56, Jul. 2007.
- [302] C. W. Tornøe, C. Christensen, and M. Meldal, "Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides," *J. Org. Chem.*, vol. 67, no. 9, pp. 3057–3064, May 2002.
- [303] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, and K. B. Sharpless, "A stepwise Huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalyzed regioselective 'ligation' of azides and terminal alkynes.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 41, no. 14, pp. 2596–9, Jul. 2002.
- [304] W. Heisenberg, "Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 43, no. 3–4, pp. 172–198, Mar. 1927.
- [305] J. P. Muscat and D. M. Newns, "Chemisorption on metals," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–43, Jan. 1978.
- [306] O. Taratula, E. Galoppini, D. Wang, D. Chu, Z. Zhang, H. Chen, G. Saraf, and Y. Lu, "Binding studies of molecular linkers to ZnO and MgZnO nanotip films.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 13, pp. 6506–15, Apr. 2006.
- [307] C. Li, W. Wang, X. Wang, B. Zhang, and Y. Cao, "Molecular Design of Squaraine Dyes for Efficient Far-red and Near-IR Sensitization of Solar Cells," *Chem. Lett.*, vol. 34, no. 4, pp. 554–555, 2005.
- [308] T. Kitamura, M. Ikeda, K. Shigaki, T. Inoue, N. A. Anderson, X. Ai, T. Lian, and S. Yanagida, "Phenyl-Conjugated Oligoene Sensitizers for TiO₂ Solar Cells," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 9, pp. 1806–1812, May 2004.
- [309] S. A. Kovalenko, J. Ruthmann, and N. P. Ernsting, "Ultrafast Stokes shift and excited-state transient absorption of coumarin 153 in solution," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 271, no. 1–3, pp. 40–50, Jun. 1997.
- [310] J. Tayama, T. Iimori, and N. Ohta, "Comparative study of electroabsorption spectra of polar and nonpolar organic molecules in solution and in a polymer film.," *J. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 24, p. 244509, Dec. 2009.
- [311] J. B. Birks, "Excimers," *Reports Prog. Phys.*, vol. 38, no. 8, pp. 903–974, Aug. 1975.
- [312] A. Weller, "Photoinduced Electron Transfer in Solution: Exciplex and Radical Ion Pair Formation Free Enthalpies and their Solvent Dependence," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 133, no. 1, pp. 93–98, Jan. 1982.

- [313] M. V. Lebedev, O. V. Misochko, T. Dekorsy, and N. Georgiev, "On the nature of 'coherent artifact'," *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 100, no. 2, pp. 272–282, Feb. 2005.
- [314] J. M. Szarko, A. Neubauer, A. Bartelt, L. Socaciu-Siebert, F. Birkner, K. Schwarzburg, T. Hannappel, and R. Eichberger, "The Ultrafast Temporal and Spectral Characterization of Electron Injection from Perylene Derivatives into ZnO and TiO₂ Colloidal Films," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 28, pp. 10542–10552, Jul. 2008.
- [315] L. Gundlach, R. Ernstorfer, and F. Willig, "Ultrafast interfacial electron transfer from the excited state of anchored molecules into a semiconductor," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 82, no. 4–6, pp. 355–377, Jan. 2007.
- [316] L. Gundlach, R. Ernstorfer, and F. Willig, "Dynamics of photoinduced electron transfer from adsorbed molecules into solids," *Appl. Phys. A*, vol. 88, no. 3, pp. 481–495, Jun. 2007.
- [317] H. Němec, J. Rochford, O. Taratula, E. Galoppini, P. Kužel, T. Polívka, A. Yartsev, and V. Sundström, "Influence of the Electron-Cation Interaction on Electron Mobility in Dye-Sensitized ZnO and TiO₂ Nanocrystals: A Study Using Ultrafast Terahertz Spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 19, pp. 1–4, May 2010.
- [318] A. Furube, R. Katoh, K. Hara, S. Murata, H. Arakawa, and M. Tachiya, "Ultrafast Stepwise Electron Injection from Photoexcited Ru-Complex into Nanocrystalline ZnO Film via Intermediates at the Surface," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 17, pp. 4162–4166, May 2003.
- [319] D. Stockwell, Y. Yang, J. Huang, C. Anuso, Z. Huang, and T. Lian, "Comparison of Electron-Transfer Dynamics from Coumarin 343 to TiO₂, SnO₂, and ZnO Nanocrystalline Thin Films: Role of Interface-Bound Charge-Separated Pairs," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 14, pp. 6560–6566, Apr. 2010.
- [320] A. Furube, R. Katoh, T. Yoshihara, K. Hara, S. Murata, H. Arakawa, and M. Tachiya, "Ultrafast Direct and Indirect Electron-Injection Processes in a Photoexcited Dye-Sensitized Nanocrystalline Zinc Oxide Film: The Importance of Exciplex Intermediates at the Surface," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 33, pp. 12583–12592, Aug. 2004.

Veröffentlichungen

Konferenzbeiträge

Robert Schütz, Andreas F. Bartelt, Antje Neubauer, Thomas Hannappel, Rainer Eichberger, „Influence of TiO₂/Perylene Interface Modifications on Electron Injection and Recombination Dynamics”, *DPG Frühjahrstagung* Hannover, 2010.

Robert Schütz, Christian Strothkämper, Carlo Fasting, Inara Thomas, Andreas F. Bartelt, Thomas Hannappel, Rainer Eichberger, „Novel Multi-Chromophore Light Absorber Concepts for DSSCs for Efficient Electron Injection“, *DPG Frühjahrstagung* Dresden, 2011.

Robert Schütz, Christian Strothkämper, Carlo Fasting, Inara Thomas, Andreas F. Bartelt, Thomas Hannappel, Rainer Eichberger, „Novel Multi-Chromophore Light Absorber Concepts for DSSCs for Increased Light Harvesting Applying FRET“, *3rd International HOPV Conference* Valencia, 2011.

Robert Schütz, Christian Strothkämper, Inara Thomas, Thomas Hannappel, Klaus Schwarzburg, Carlo Fasting, Andreas F. Bartelt, Rainer Eichberger, „Light Harvesting Dynamics at Nanostructured Hybrid Photovoltaic Interfaces“, *26th EU PVSEC* Hamburg, 2011.

Robert Schütz, Andreas F. Bartelt, Joachim Schaff, Ivo Kastl, Christian Strothkämper, Rainer Eichberger, Gabriele Nelles, Gerda Fuhrmann, „Efficient Electron Injection from Organic Sensitizer Dyes Containing an Acyloin-Type Anchor Group“, *4th International HOPV Conference* Uppsala, 2012.

Publikationen

A. F. Bartelt, R. Schütz, A. Neubauer, T. Hannappel, and R. Eichberger, “Influence of TiO₂/Perylene Interface Modifications on Electron Injection and Recombination Dynamics,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 50, pp. 21233–21241, 2009.

R. Eichberger, R. Schütz, A. Neubauer, T. Hannappel, and A. Bartelt, “Interfacial Dynamics of Perylene Derivatives Attached to Metal Oxide Particle and Nanorod Films,” *MRS Proceedings*, vol. 1270, pp. 1270–HH15–05, Feb. 2011.

C. Strothkämper, K. Schwarzburg, R. Schütz, R. Eichberger, and A. Bartelt, “Multiple-Trapping Governed Electron Transport and Charge Separation in ZnO/In₂S₃ Core/Shell Nanorod Heterojunctions,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 1, pp. 1165–1173, Jan. 2012.

R. Eichberger, C. Strothkämper, I. Thomas, T. Hannappel, K. Schwarzburg, C. Fasting, A. Bartelt, and R. Schütz, “Charge separation dynamics at inorganic/organic nanostructured hybrid photovoltaic interfaces,” *Journal of Photonics for Energy*, vol. 2, no. 1, p. 021003, Mar. 2012.

C. Strothkämper, A. F. Bartelt, P. Sippel, T. Hannappel, R. Schuetz, and R. Eichberger, “Delayed Electron Transfer through Interface States in Hybrid ZnO/Organic-Dye Nano-Structures,” *The Journal of Physical Chemistry C*, p. 130801194031008, Aug. 2013.

A. F. Bartelt, R. Schütz, C. Strothkämper, J. Schaff, S. Janzen, P. Reisch, I. Kastl, M. Ziwrtsch, R. Eichberger, G. Fuhrmann, D. Danner, L. Scheller, and G. Nelles, "Efficient Electron Injection from Acyloin-Anchored Semi-Squarylium Dyes into Colloidal TiO_2 films for organic Dye-Sensitized Solar Cells," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 6612-6623, Feb. 2014.

R. Schütz, S. Malhotra, I. Thomas, C. Strothkämper, A. F. Bartelt, K. Schwarzburg, T. Hannappel, C. Fasting, and R. Eichberger, "Dynamics of a Covalently Conjoined FRET Dye Ensemble for Electron Injection into ZnO Nanorods," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 9336-9345, Apr. 2014.

Danksagungen

Zum Gelingen dieser Arbeit hat eine Vielzahl von Personen beigetragen, die mich inspirierten, berieten, unterstützten oder einfach mal auf andere Gedanken brachten. Bei all jenen möchte ich mich herzlich bedanken, auch wenn sie im Folgenden eventuell nicht namentlich erwähnt sein sollten.

Prof. Dr. Wolfram Jaegermann danke ich für sein Interesse und Vertrauen sowie seine unkomplizierte und unbürokratische Fern-Betreuung meines Promotionsprojektes mit viel freiem Entfaltungsspielraum. Des Weiteren bedanke ich mich für die Aufnahme in seinen Fachbereich als Promotionsstudent und die Bereiterklärung zur Übernahme der Begutachtung.

Bei *Prof. Dr. Thomas Hannappel* von der *TU Ilmenau* bedanke ich mich für die Aufnahme in seine ehemalige Arbeitsgruppe, das mir entgegengebrachte Vertrauen und die zur Verfügung gestellten Mittel sowie die Übernahme der Gutachtertätigkeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt *Dr. Rainer Eichberger* für seine ständige Gesprächs- und Hilfsbereitschaft, seine Motivation beim Schreiben dieser Arbeit sowie die fachlichen Diskussionen, die mich immer wieder ein Stück voranbrachten. Seine Betreuung vor Ort ging weit über seine Laser-Expertise hinaus. Ohne Dich wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen!

Bei *Dr. Klaus Schwarzburg* bedanke ich mich für die Unterstützung bei den TRPL-Messungen und für die kompetente Hilfe bei der Lösung von *LabVIEW*- und sonstigen Computerproblemen.

Ein großes Dankeschön geht an die „Lasercrew“ – *Christian Strothkämper, Philipp Sippel, Mario Borgwardt* und *Manuel Ziwrtsch* – für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und die Unterstützung bei den Experimenten im Laserlabor. Ihr habt mit mir Licht ins Dunkel gebracht! *Manuel*, danke für Deine erfolgreiche Unterstützung bei der Umsetzung meiner ehrgeizigen „Fit-Vorhaben“.

Ich danke dem „FRET-Team“ – *Dr. Carlo Fasting* und *Dr. Shashwat Malhotra* – von der *FU Berlin* für die nette Zusammenarbeit und die schlussendlich schönen Moleküle.

Inara Thomas danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung und die freundschaftliche Zusammenarbeit an den FRET-Farbstoffen. Dein selbstständiger Einsatz hat mir sehr dabei geholfen, die FRETs im richtigen Licht zu sehen!

Dr. Andreas F. Bartelt danke ich für meine Beteiligung an der *HZB/SONY*-Industrie-Kollaboration, für die durch ihn ermöglichte faszinierende Erfahrung „*BESSY* bei Tag und Nacht“ und die zahlreichen, fachlichen Diskussionen, die mir andere Perspektiven aufzeigten.

Dr. Wolfram Calvet danke ich für seinen „unermüdlichen“ Einsatz bei mehreren *BESSY*-Messzeiten an der *SoLiAS* und seinen realistischen, naturwissenschaftlichen Blickwinkel – nicht nur auf Oberflächen.

Auf Seiten von *SONY-MSL* in Stuttgart möchte ich mich vor allem bei *Dr. Gerda Fuhrmann* für die engagierte Zusammenarbeit bedanken. Mein weiterer Dank dorthin

gilt *Dr. Gabriele Nelles, Dr. Lars-Peter Scheller, David Danner* und *Ameneh Bamedi Zilaei* für die zahlreichen Lieferungen von Molekülen, der Präparation und Charakterisierung der DSCs, die Bereitstellung ergänzender Daten und das Überwinden fernöstlicher Hürden.

Ich danke den Rekruten von der *HTW Berlin* für die tatkräftige Unterstützung bei der *HZB/SONY-Industrie-Kollaboration* und die nette Zusammenarbeit – auch in stressigen Zeiten: *Joachim Schaff, Ivo Kastl, Stephan Janzen, Paja Reisch* und *Mark Briesemeister*. Danke für die Aufklärung an der „Yellow Dye“-Front!

Ein herzliches Dankeschön geht an die (ehemalige) Instituts-Belegschaft am *HZB*: *Sven Kubala* und *Christian Höhn* für die Unterstützung an der PES-Apparatur und in sämtlichen UHV-Belangen, *Detlef Gaßen* und *Dietmar Hennig* für das Lösen technischer Probleme, *Björn Latzel* und *Ulrike Bloeck* für die Anfertigung der REM- und TEM-Aufnahmen, *Ursula Michalczik* für das Zuarbeiten im Chemielabor und die niemals versiegende Kaffee-Quelle, *Karin Regelin* für die engagierte Hilfestellung beim Überwinden „interner“ Hürden.

Oliver Supplie danke ich für diverse schwermetallische, kulturelle Abendgestaltungen. Mit Dir gab's immer kräftig auf die Ohren!

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie und meinen Freunden, die immer bereit waren, mich zu unterstützen und zu motivieren. – Danke!

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Robert Schütz
Geburtsdatum	07.01.1976
Geburtsort	Berlin

Studium und Promotion

seit 02/2011	Promotionsstudent an der Technischen Universität Darmstadt im Fachbereich Materialwissenschaften, Fachgebiet Oberflächenforschung
seit 02/2009	Wissenschaftlicher Mitarbeiter/Doktorand am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH im Bereich Solarenergieforschung, Institut Solare Brennstoffe
01/2009	Diplom-Abschluss an der Freien Universität Berlin im Fachbereich Physikalische Chemie
04/2001 – 01/2009	Studium der Chemie an der Freien Universität Berlin